

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-345022

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 12/14

C08F 14/18

C08F 32/00

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-152581

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.2002

(72)Inventor : KANNA SHINICHI
MIZUTANI KAZUYOSHI
SASAKI TOMOYA

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use of an exposure light source of light of ≤ 160 nm, in particular, of F2 excimer laser light (of 157 nm), and practically having sufficient transparency when a light source of 157 nm is used and having little dependence on developing time.

SOLUTION: The positive resist composition contains (A) a fluorine-containing resin having a structure with a fluorine atom substituted in the main chain and/or a side chain of the polymer skeleton and having a group which is decomposed by the effect of an acid and increases solubility with an alkali developer and (B) a compound which produces an aromatic sulfonic acid substituted with a group having at least one fluorine atom by the effect of active light or radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-345022

(P2003-345022A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
14/18		14/18	
32/00		32/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 56 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-152581 (P2002-152581)

(22) 出願日 平成14年5月27日 (2002.5.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 渡那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、特にF2エキシマレーザー光 (157nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、現像時間依存性の小さいポジ型感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF₂エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部

に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。但しこれらフッ素樹脂を有するレジストは、耐ドライエッチング性は必ずしも十分とは言えず、またフッ素原子の導入に伴う特異な撥水、撥油特性の為、塗布性(塗布面の均一性)の改良、及び現像時間依存性の改良も望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、現像時間依存性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0010】(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】以下に、好ましい態様を記載する。

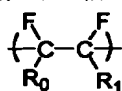
(2) (A)の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-ブロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-ブロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載の*

*ポジ型レジスト組成物。

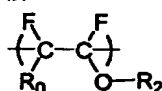
【0012】(3) (A)の樹脂が、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

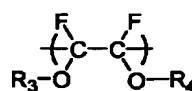
【化1】



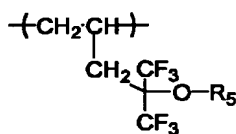
(I)



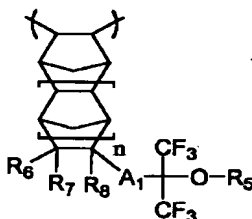
(II)



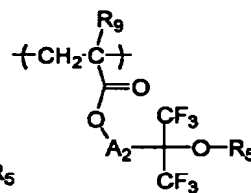
(III)



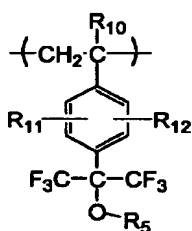
(IV)



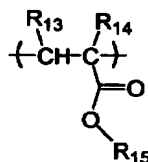
(V)



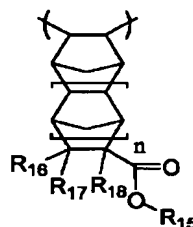
(VI)



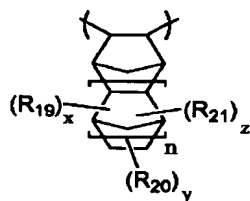
(VII)



(VIII)



(IX)

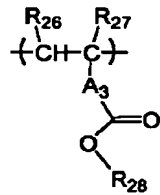


(X)

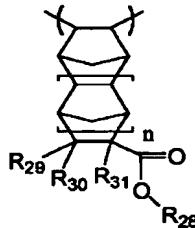
【0014】式中、R₀及びR₁は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R₂～R₉は、各々独立に、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。またR₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合し環を形成しても良い。R₅は水素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R₆～R₉は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル

基、又はアルコキシ基を表す。R₉及びR₁₀、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。R₁₃及びR₁₄は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₅は、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール

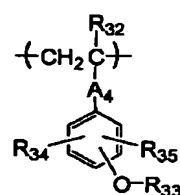
基を表す。 $R_{16} \sim R_{19}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{CO}-\text{O}-R_{15}$ を表す。 $R_{19} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。 A_1 及び A_2 は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{23}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、各々独立に、単結合、又は、エー*



(XI)



(XII)

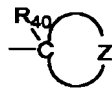


(XIII)

【0017】式中、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{32} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{28} 及び R_{33} は、各々独立に、 $-\text{C}(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-\text{C}(R_{36})(R_{37})(\text{OR}_{39})$ 、又は式(XIV)の基を表す。

【0018】

【化3】



(XIV)

【0019】 $R_{29} \sim R_{31}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{CO}-\text{O}-R_{28}$ を表す。 R_{34} 及び R_{35} は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。 R_{40} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 A_3 及び A_4 は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{23}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。 Z は炭素原子と伴に脂

*テル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。 R_{24} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表す。

【0015】(4) (A)の樹脂が、更に一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

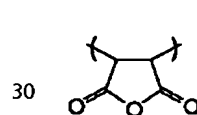
【化2】

環式基を構成する原子団を表す。 n は0又は1を表す。

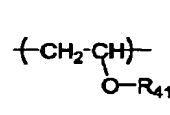
【0020】(5) (A)の樹脂が、更に一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

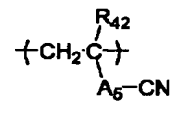
【化4】



(XV)



(XVI)



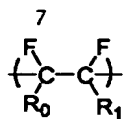
(XVII)

【0022】式中、 R_{41} は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。 A_5 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{23}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。

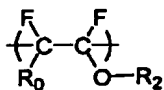
【0023】(6) (A)の樹脂が、下記一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

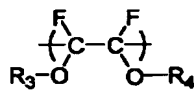
【化5】



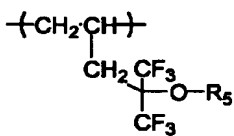
(I)



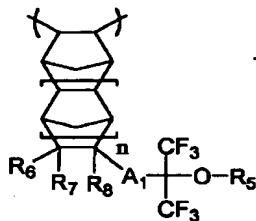
(II)



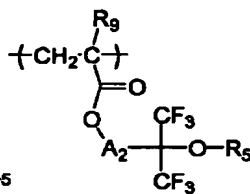
(III)



(IV)



(V)



(VI)

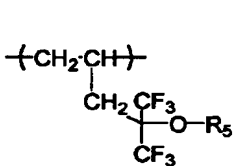
【0025】式中、R₀及びR₁は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。R₂～R₄は、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。またR₀とR₁、R₀とR₂、R₃とR₄が結合し環を形成しても良い。R₅は水素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R₆～R₈は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、又はアルコキシ基を表す。R₉は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。A₁及びA₂は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-CO-R₂₃-、-CO-O-R₂₃-、又は-CO-N(R₂₄)-*

* $R_{2,5}$ - を表す。 $R_{2,2}$ 、 $R_{2,3}$ 、 $R_{2,5}$ は、各々独立に、単結合、又は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。 $R_{2,4}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は 0 又は 1 を表す。

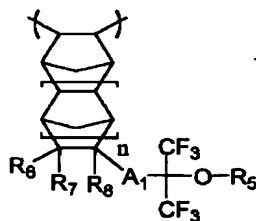
【0026】(7) (A)の樹脂が、下記一般式(I)～(VI)で示される繰返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

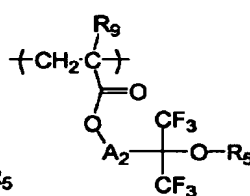
【化6】



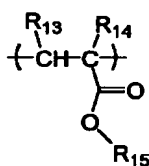
(IV)



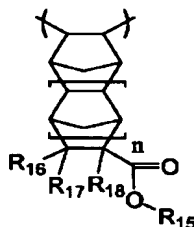
(V)



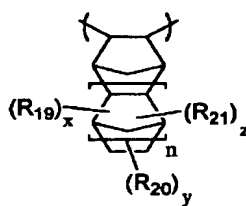
(VI)



(VIII)



(IX)

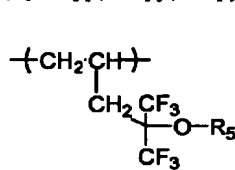


(X)

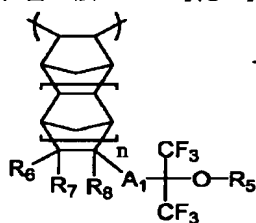
【0028】R₁は水素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R₂～R₆は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロア

ルキル基、又はアルコキシ基を表す。 R_9 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロア

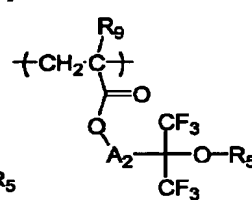
ルキル基を表す。R₁は、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。R₁₀～R₁₂は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、又は-CO-O-R₁を表す。R₁₁～R₂₁は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但しR₁～R₂₁の少なくとも一つは、水素原子以外の基である。A₁及びA₂は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-CO-R₂₂、-CO-O-R₂₃、又は-CO-N(R₂₄)-R₂₅を表す。R₂₂、R₂₃、R₂₄は、各々独*



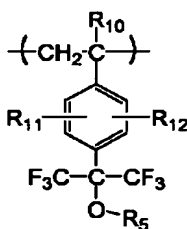
(IV)



(V)



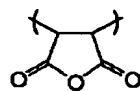
(VI)



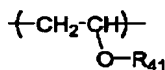
(VII)

【0031】

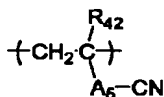
【化8】



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0032】R₃は水素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R₆～R₉は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、又はアルコキシ基を表す。R₉及びR₁₀は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又は

*立に、単結合、又は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。R₂₄は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表す。

【0029】(8) (A)の樹脂が、下記一般式(Iv)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(xv)～(xvii)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

【化7】

アリール基を表す。A₁及びA₂は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-CO-R₂₂、-CO-O-R₂₃、又は-CO-N(R₂₄)-R₂₅を表す。R₂₂、R₂₃、R₂₄は、各々独立に、単結合、又は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。R₂₄は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。nは0又は1を表す。R₄₁は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。R₄₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。A₃は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-CO-R₂₂、-CO-O-R₂₃、又は-CO-N(R₂₄)-R₂₅を表す。

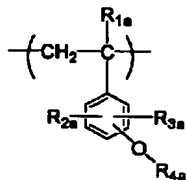
【0033】(9) (A)の樹脂が、下記一般式(1

11

A) 及び (I I A) で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0034】

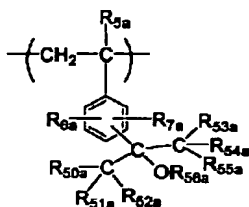
【化9】



(I A)

【0035】

【化10】

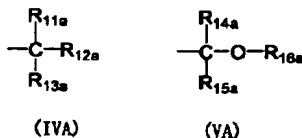


(IIA)

【0036】一般式 (I A) 及び (I I A) 中、 R_{1a} 及び R_{5a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルキル基を表す。 R_{2a} 、 R_{3a} 、 R_{6a} 及び R_{7a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 $R_{50a} \sim R_{55a}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{56a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{4a} は、下記一般式 (I

【0037】

【化11】



(IVA)

(VA)

【0038】一般式 (I V A) 中、 $R_{11a} \sim R_{13a}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式 (V A) 中、 R_{14a} 及び R_{15a} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{16a} は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $R_{11a} \sim R_{16a}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

10

20

30

40

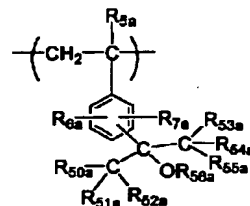
50

12

【0039】(10) (A) の樹脂が、下記一般式 (I I A) 及び (V I A) で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0040】

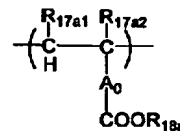
【化12】



(IIA)

【0041】

【化13】



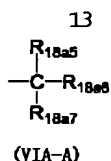
(VIA)

【0042】一般式 (I I A) 中、 R_{5a} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 R_{6a} 及び R_{7a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 $R_{50a} \sim R_{55a}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{56a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。一般式 (V I A) 中、 R_{17a1} 及び R_{17a2} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルキル基を表す。 R_{18a} は、 $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(R_{18a3})$ 又は $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(OR_{18a4})$ を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a3} の内の2つ又は R_{18a1} 、 R_{18a2} 、 R_{18a4} の内の2つが結合して環を形成してもよい。 A_0 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0043】(11) 上記一般式 (V I A) 中、 R_{18a} が、下記一般式 (V I A-A) で表されることを特徴とする (10) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0044】

【化14】

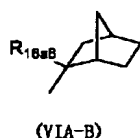


【0045】一般式(VIA-A)中、 R_{18a5} 、及び R_{18a6} は、各々独立に、アルキル基を表す。 R_{18a7} は、シクロアルキル基を表す。

【0046】(12) 上記一般式(VIA)中、 R_{18a} が、下記一般式(VIA-B)で表されることを特徴とする(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0047】

【化15】



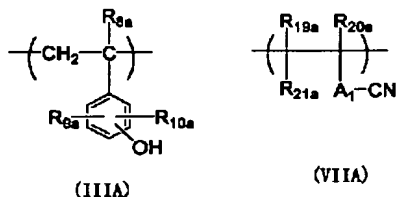
【0048】一般式(VIA-B)中、 R_{18a8} は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0049】(13) 一般式(IA)の R_{1a} 、一般式(IIA)の R_{5a} 及び一般式(VIA)の R_{17a2} の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることを特徴とする(9)又は(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0050】(14) (A)の樹脂が、更に下記一般式(IIIA)又は(VIIA)で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有することを特徴とする(9)～(13)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0051】

【化16】



【0052】一般式(IIIA)中、 R_{9a} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルキル基を表す。 R_{9a} 及び R_{10a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、 R_{19a} 及び R_{20a} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 R_{21a} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 A_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0053】(15) 更に(C)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記

(1)～(14)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(16) 更に(D)酸拡散抑制剤として、塩基性窒素原子を有する化合物を含有することを特徴とする前記

(1)～(15)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0054】(17) 更に、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0055】(18) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする前記(1)～(17)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【1】本発明(A)のフッ素基含有樹脂

本発明(A)におけるフッ素基含有樹脂は、フッ素原子が置換した構造をポリマーの主鎖及び／又は側鎖に有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有することを特徴とする樹脂であり、好ましくはパーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂である。ここで、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基とは、OH基と反応可能な基

(例えばアルコール類やカルボン酸またはこれらの誘導体)と反応させることにより形成される基であり、化合物がOH基である場合に対し、化合物の電気的極性を変化させる基をいう。尚、酸触媒反応によって水酸基が再生可能であってもなくてもよい。このような基としては、例えば、後述する一般式(IV)～(VII)における $-C(CF_3)_2-O-R_3$ (但し、 R_3 は、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基)を挙げるができる。

【0057】具体的には、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂であり、好ましくは更に一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。またフッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為、一般式(XV)～(XVII)で示される無水マレイン

酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有しても良い。

【0058】一般式中、 R_0 及び R_1 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。 $R_2 \sim R_4$ は、各々独立に、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。また R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。 R_5 は、水素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。 $R_6 \sim R_8$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、又はアルコキシ基を表す。

【0059】 R_9 及び R_{10} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。 R_{11} 及び R_{12} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{13} 及び R_{14} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0060】 R_{15} は、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $R_{16} \sim R_{18}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{CO}-\text{O}-R_{19}$ を表す。 $R_{19} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、フッ素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

【0061】 A_1 及び A_2 は、同じでも異なっても良く、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{23}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、同じでも異なっても良く、単結合、又は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基を表す。 R_{24} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0062】 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{29} 及び R_{30} は、 $-\text{C}(R_{31})(R_{32})(R_{33})$ 、 $-\text{C}(R_{34})(R_{35})(R_{36})$ 、又は上記一般式(XIV)の基を表す。 $R_{31} \sim R_{36}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ

基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、又は $-\text{CO}-\text{O}-R_{37}$ を表す。

【0063】 R_{38} 及び R_{39} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $R_{40} \sim R_{42}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} の内の2つ、又は R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} の内の2つが結合して環を形成しても良い。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。 R_{46} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0064】 A_3 及び A_4 は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{48}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{49})-R_{50}-$ を表す。 Z は炭素原子と伴に脂環式基を構成する原子団を表す。

【0065】 R_{51} は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 R_{52} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はハロアルキル基を表す。 A_5 は単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{53}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{54}-$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{55})-R_{56}-$ を表す。 n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表す。

【0066】また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂(A)として、上記一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂並びに上記一般式(IIIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。これらのフッ素基含有樹脂(A)は、更に上記一般式(IIIA)又は(VIIA)で示される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(VIA)中の R_{18} が上記一般式(VIA-A)又は(VIA-B)で表されることが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(IA)の R_{18} 、一般式(IIA)の R_{30} 及び一般式(VIA)の $R_{17,18}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0067】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)並びに一般式(IIIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)は、更に前記一般式(I)～(V)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

【0068】一般式(IA)及び(IIA)中、 R_{18} 及び R_{30} は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハ

10

20

30

40

50

ロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 $R_{1,1}$ 、 $R_{1,2}$ 、 $R_{1,3}$ 及び $R_{1,4}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。 $R_{1,5}$ ～ $R_{1,8}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{1,5}$ ～ $R_{1,8}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{1,9}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。 $R_{1,10}$ は、上記一般式(IVA)又は(VA)の基を表す。

【0069】一般式(IVA)中、 $R_{1,11}$ 、 $R_{1,12}$ 及び $R_{1,13}$ は、同じでも異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式(VA)中、 $R_{1,14}$ 及び $R_{1,15}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{1,16}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{1,17}$ ～ $R_{1,18}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0070】一般式(VIA)中、 $R_{1,19}$ 及び $R_{1,20}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 $R_{1,21}$ は、 $-C(R_{1,21,1})(R_{1,21,2})(R_{1,21,3})$ 又は $-C(R_{1,21,1})(R_{1,21,2})(OR_{1,21,3})$ を表す。 $R_{1,22}$ ～ $R_{1,24}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{1,25}$ 、 $R_{1,26}$ 、 $R_{1,27}$ の内の2つ又は $R_{1,28}$ 、 $R_{1,29}$ 、 $R_{1,30}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 A_0 は、単結合又は2価の連結基を表し、単結合であることが好ましい。

【0071】一般式(VIA-A)中、 $R_{1,31}$ 及び $R_{1,32}$ は、同じでも異なってもよく、アルキル基を表す。 $R_{1,33}$ は、シクロアルキル基を表す。

【0072】一般式(VIA-B)中、 $R_{1,34}$ は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0073】一般式(IIIA)中、 $R_{2,1}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルキル基を表す。 $R_{2,2}$ 及び $R_{2,3}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、 $R_{2,4}$ 及び $R_{2,5}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 $R_{2,6}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 A_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0074】以下、上述した各基についてより詳細な説明を行う。上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。上記シクロアルキル基は、単環でも多環でも良く、置換基を有していてもよい。単環型としては、好ましくは炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を挙げることができる。多環型としては好ましくは炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子で置換されていても良い。

【0075】上記パーフルオロアルキル基は、好ましくは炭素数4～12個のものであって、例えばパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロデシル基等を挙げることができる。上記ハロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～4個のハロアルキル基であって、例えばクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を挙げることができる。

【0076】上記アリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～15個のアリール基であって、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。上記アラルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～12個のアラルキル基であって、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。上記アルケニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～8個のアルケニル基であって、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を挙げることができる。

【0077】上記アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～8個のアルコキシ基であって、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-so-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を挙げることができる。上記アシル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～10個のアシル基であって、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基

等を挙げることができる。上記アシロキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～12個のアシロキシ基、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。上記アルキニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。上記アルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0078】上記アルキレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～8のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられる。上記アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～6のアルケニレン基、例えばエチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。上記シクロアルキレン基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。好ましくは炭素数5～8のシクロアルキレン基であり、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。アリーレン基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～15、例えばフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0079】上記2価の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{2,2}-$ 、 $-CO-O-R_{2,2}-$ 若しくは $-CO-N(R_{2,2})-R_{2,2}-$ を表す。 $R_{2,2a}$ 、 $R_{2,2b}$ 及び $R_{2,2c}$ は、同じでも異なってもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基を表す。 $R_{2,2a}$ は、沃素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。ここでの連結基に関するアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基は、前述のものと同様である。

【0080】 R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_1 と R_2 が結合して形成した環としては、好ましくは5～7員環であり、例えばフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。 $R_{3,6} \sim R_{3,9}$ の内の2つ、又は $R_{3,6} \sim R_{3,7}$ と $R_{3,9}$ の内の2つが結合して形成した環としては、好ましく

は3～8員環であり、例えばシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を挙げることができる。

【0081】 $R_{1,10} \sim R_{1,11}$ の内の2つ、 $R_{1,10,11} \sim R_{1,10,12}$ の内の2つ又は $R_{1,10,11}$ 、 $R_{1,10,12}$ 、 $R_{1,10,13}$ の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペンタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等を挙げることができる。

【0082】Zは脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基は単環でも多環であってもよく、単環型としては好ましくは炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を挙げることができる。多環型としては好ましくは炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

【0083】これらの各基が有しても良い置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性沃素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていても良い。

【0084】本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 、 $-O-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{0,1})(R_{0,2})COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 等が挙げられる。 $R_{3,6} \sim R_{3,9}$ は上記と同義であり、 $R_{0,1}$ 、 $R_{0,2}$ は沃素原子、上記で示した置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0085】好ましい具体例としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、 t -アルキルカーボネート基、 t -アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0086】一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(xv)～(xvii)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0087】本発明の(A)の樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。また、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0088】更に、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(xv)～(xvii)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッチング性の低下を抑えることができる。

【0089】本発明の(A)の樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

【0090】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なく

とも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0091】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(xv)～(xvii)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(xv)～(xvii)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0092】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～75モル%、更に好ましくは20～70モル%である。一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【0093】本発明(A)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジレジストの

性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0094】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0095】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0096】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0097】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、

シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0098】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カブロン酸アリル、カブリン酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0099】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0100】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニ

10

20

30

40

50

ルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0101】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2

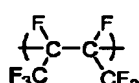
-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0102】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

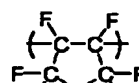
【0103】以下に一般式（I）～（X）で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0104】

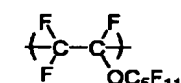
【化17】



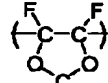
(F-3)



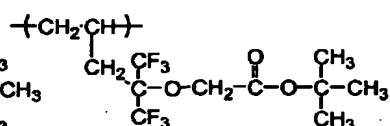
(F-6)



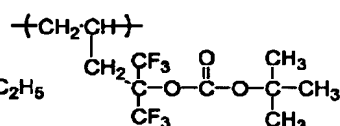
(F-9)



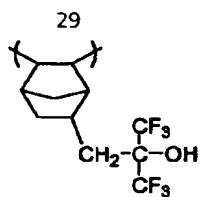
(F-12)



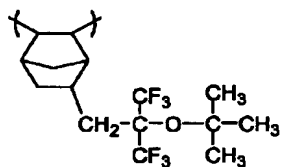
(F-15)



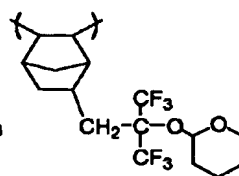
(F-18)



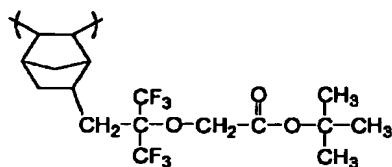
(F-19)



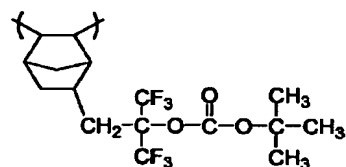
(F-20)



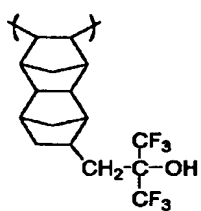
(F-21)



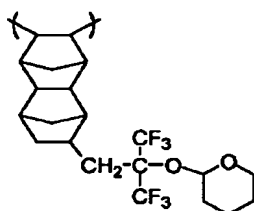
(F-22)



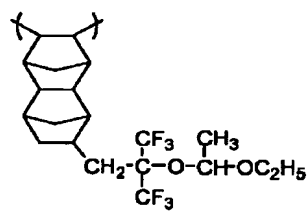
(F-23)



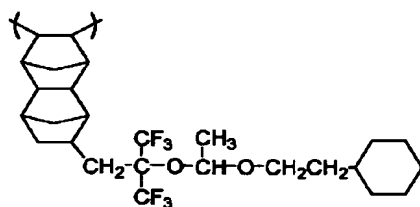
(F-24)



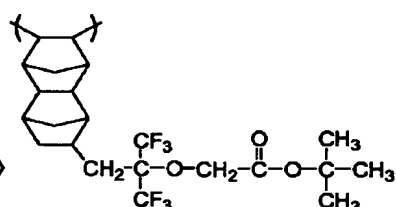
(F-25)



(F-26)



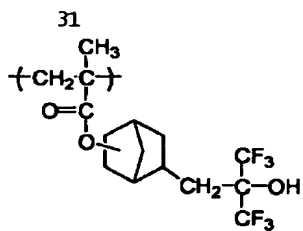
(F-27)



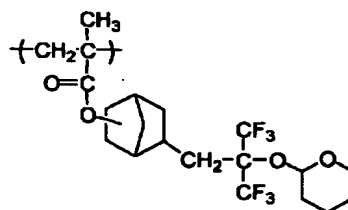
(F-28)

【0106】

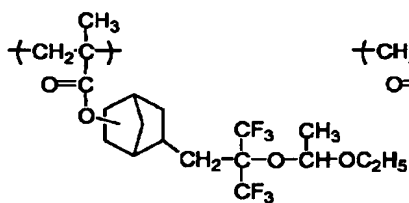
【化19】



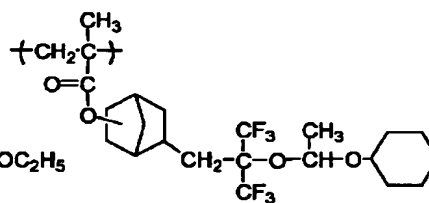
(F-29)



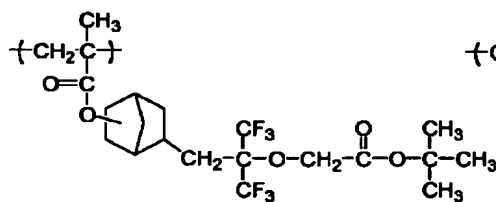
(F-30)



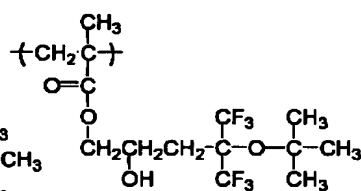
(F-31)



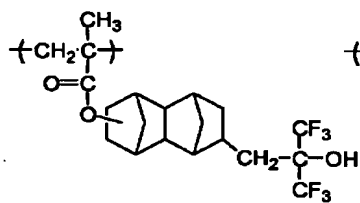
(F-32)



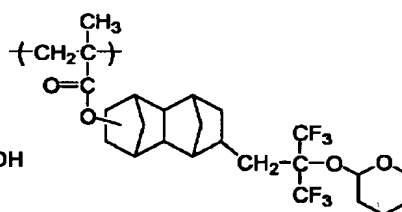
(F-33)



(F-34)



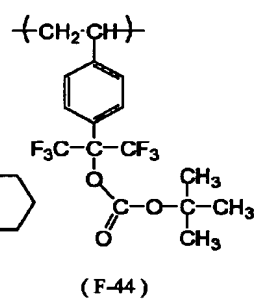
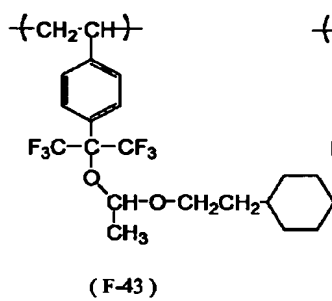
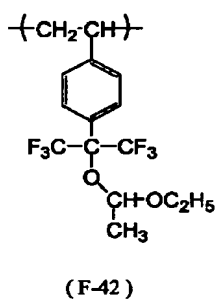
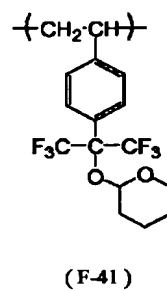
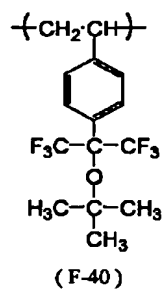
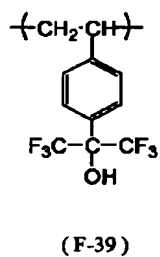
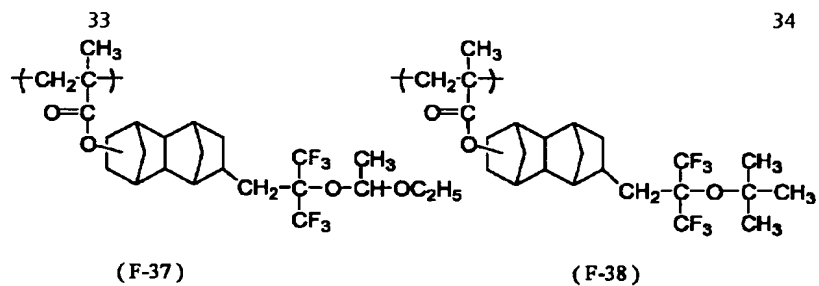
(F-35)



(F-36)

【0107】

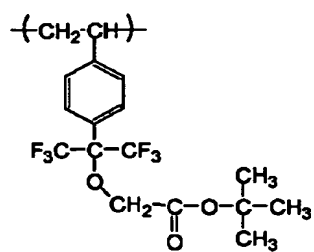
【化20】



【0108】

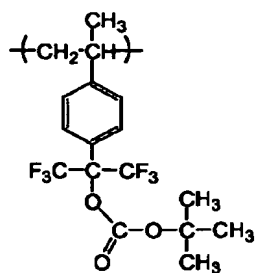
【化21】

35

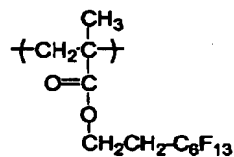


(F-45)

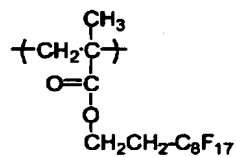
36



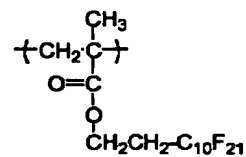
(F-46)



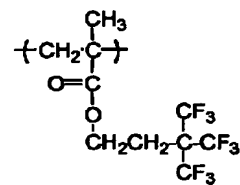
(F-47)



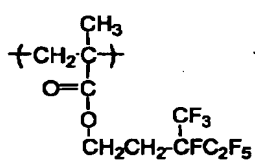
(F-48)



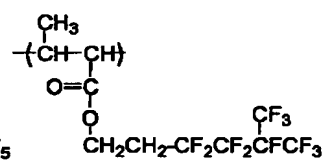
(F-49)



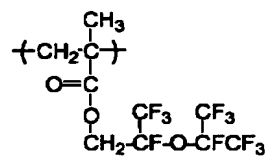
(F-50)



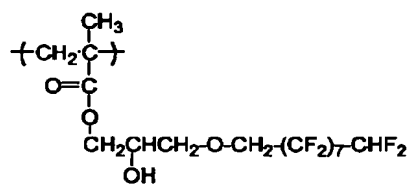
(F-51)



(F-52)



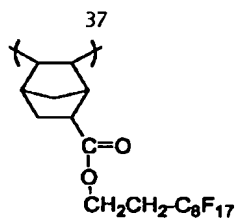
(F-53)



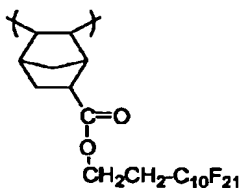
(F-54)

[0109]

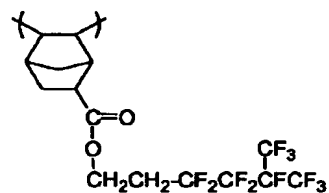
[化22]



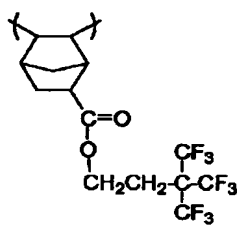
(F-55)



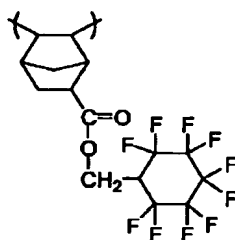
(F-56)



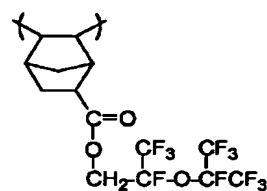
(F-57)



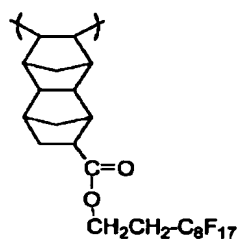
(F-58)



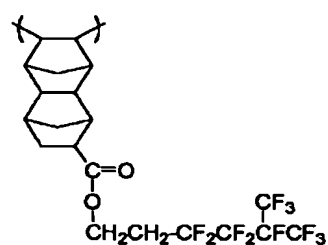
(F-59)



(F-60)

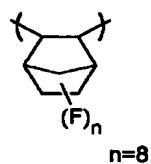


(F-61)

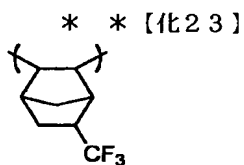


(F-62)

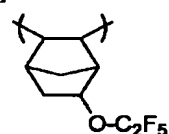
【0110】



(F-63)



(F-64)

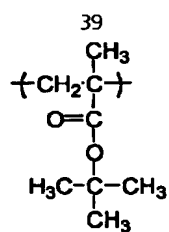


(F-65)

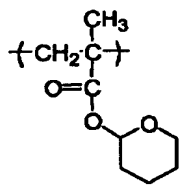
【0111】また一般式 (XI) ~ (XIII) で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0112】

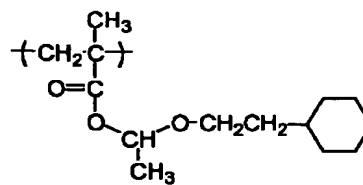
【化24】



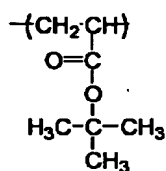
(B-1)



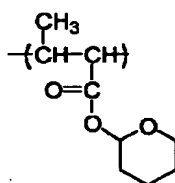
(B-2)



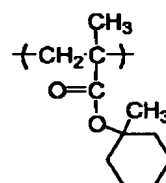
(B-3)



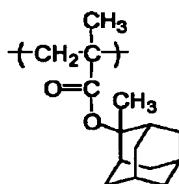
(B-4)



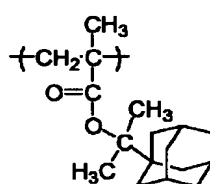
(B-5)



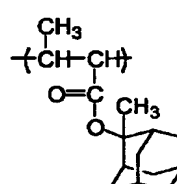
(B-6)



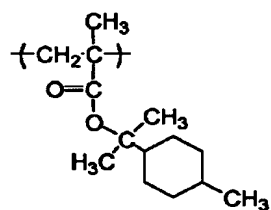
(B-7)



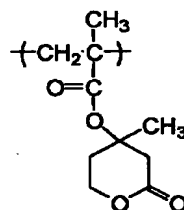
(B-8)



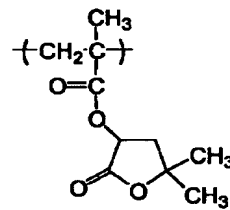
(B-9)



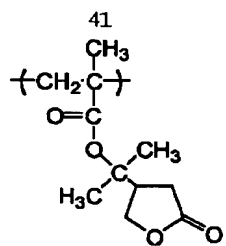
(B-10)



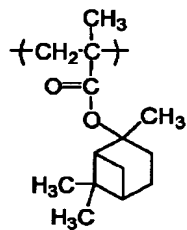
(B-11)



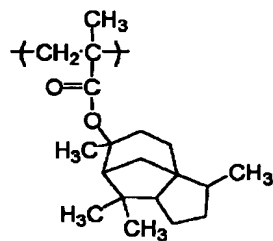
(B-12)



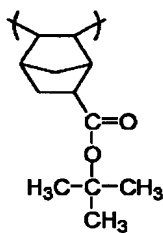
(B-13)



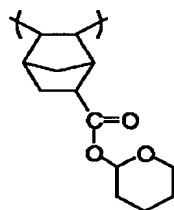
(B-14)



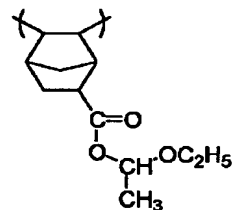
(B-15)



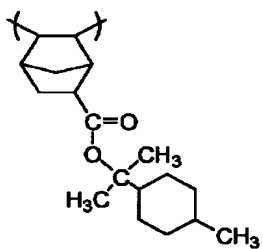
(B-16)



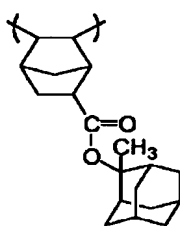
(B-17)



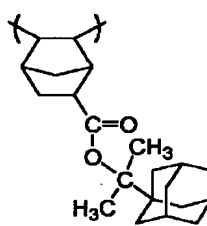
(B-18)



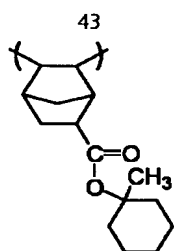
(B-19)



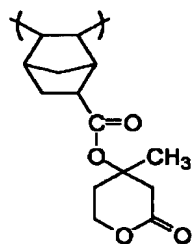
(B-20)



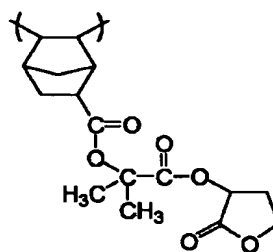
(B-21)



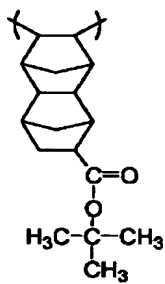
(B-22)



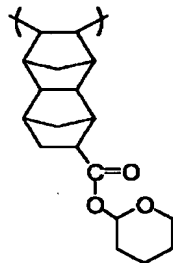
(B-23)



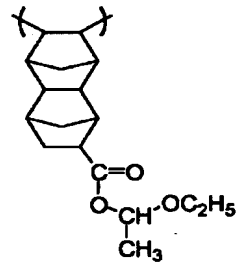
(B-24)



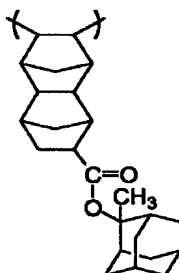
(B-25)



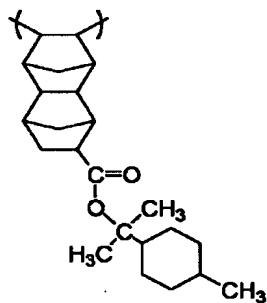
(B-26)



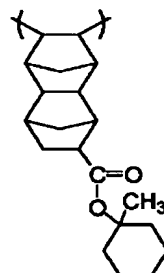
(B-27)



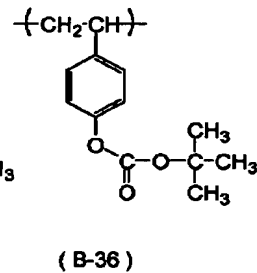
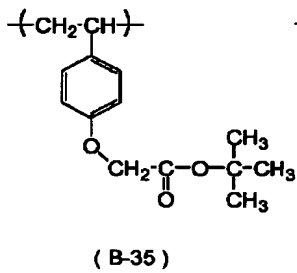
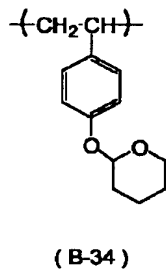
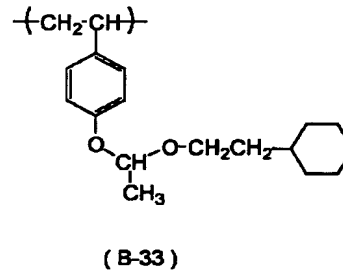
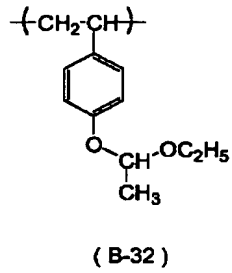
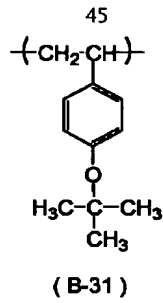
(B-28)



(B-29)

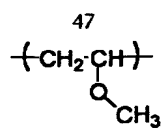


(B-30)

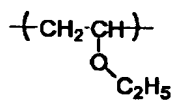


【0116】また一般式 (xvi) ~ (xvii) で表される 【0117】
 繰り返し構造単位 of 具体例を示すが、本発明がこれに限 20 【化28】
 定されるものではない。

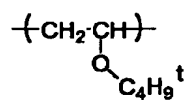
(25)



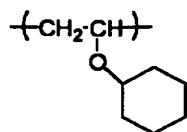
(C-1)



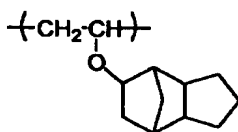
(C-2)



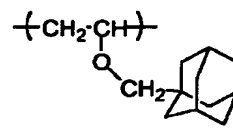
(C-3)



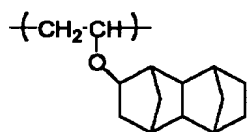
(C-4)



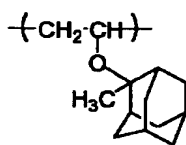
(C-5)



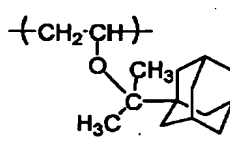
(C-6)



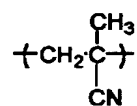
(C-7)



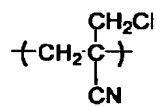
(C-8)



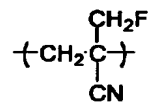
(C-9)



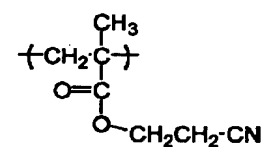
(C-10)



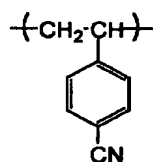
(C-11)



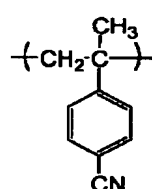
(C-12)



(C-13)



(C-14)

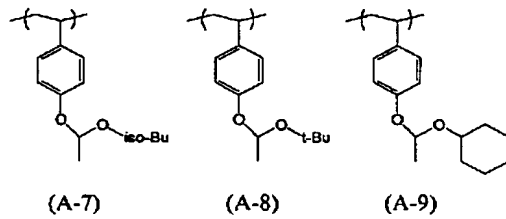
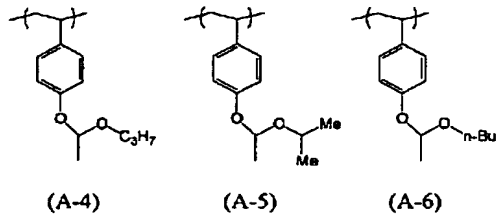
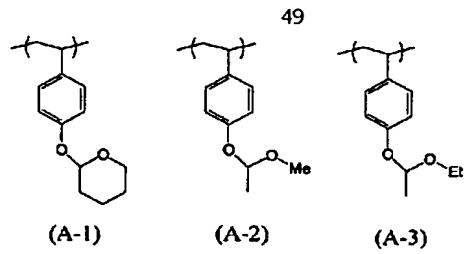


(C-15)

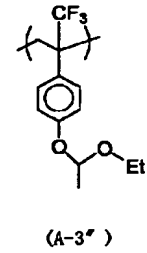
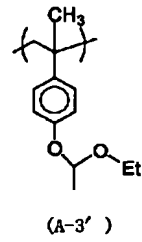
【0118】以下に、一般式（I A）で表される繰り返し構造単位具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0119】

【化29】



* [0120]
【化30】

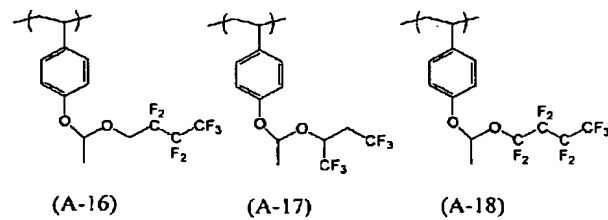
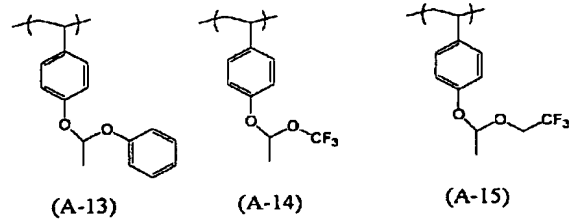
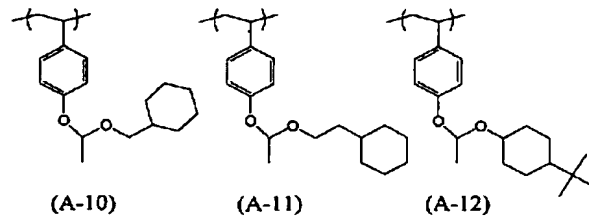


10

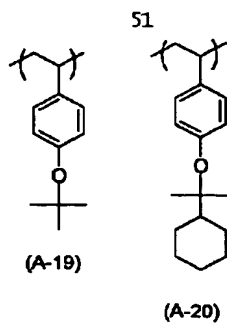
[0121]
【化31】

20

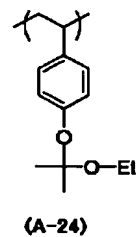
*



[0122]
【化32】

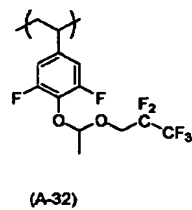
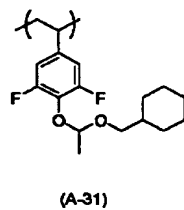
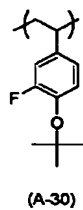
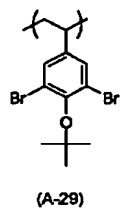
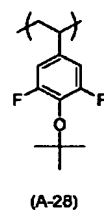
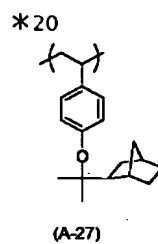
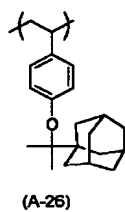
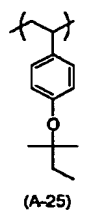
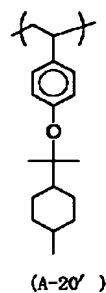


* [0124]
[化34]



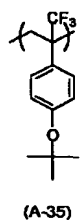
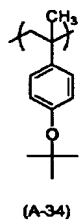
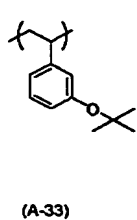
[0123]
[化33]

10 [0125]
[化35]

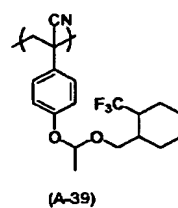
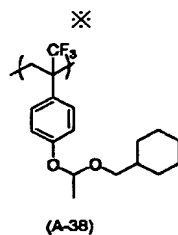
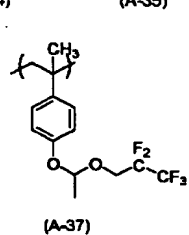


[0126]
[化36]

※ [0127]
[化37]



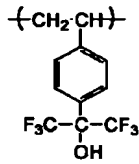
40



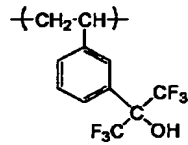
【0128】以下に、一般式(IIA)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0129】

【化38】



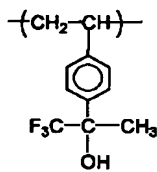
(II-1)



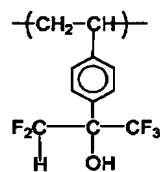
(II-2)

【0130】

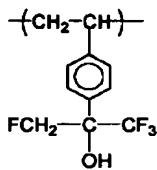
【化39】



(II-1')



(II-1'')

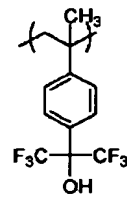


(II-1''')

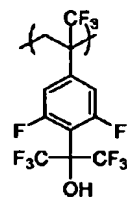
10

【0131】

【化40】



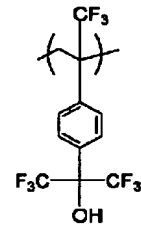
(II-3)



(II-4)

【0132】

【化41】



(II-3')

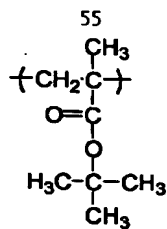
20

【0133】更に、一般式(IIA)で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した(F-40)～(F-45)を挙げることができる。

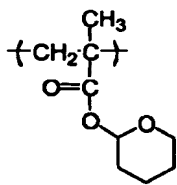
【0134】以下に、一般式(VIA)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0135】

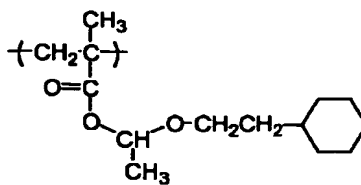
【化42】



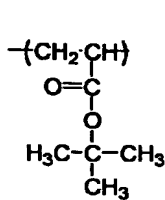
(B-1)



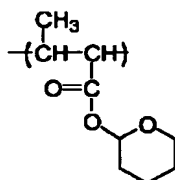
(B-2)



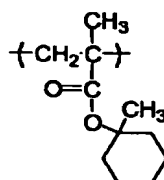
(B-3)



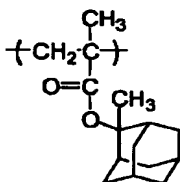
(B-4)



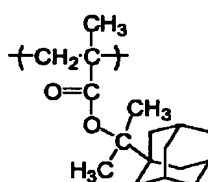
(B-5)



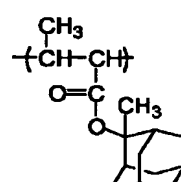
(B-6)



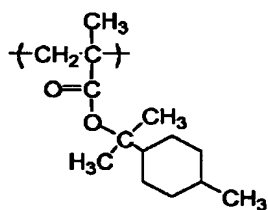
(B-7)



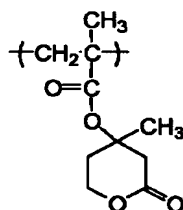
(B-8)



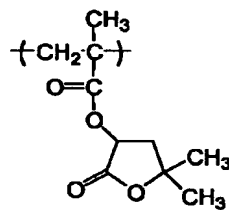
(B-9)



(B-10)



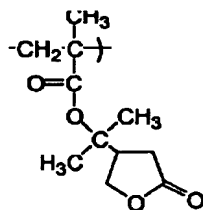
(B-11)



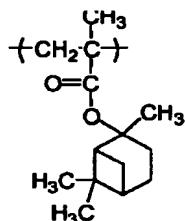
(B-12)

[0136]

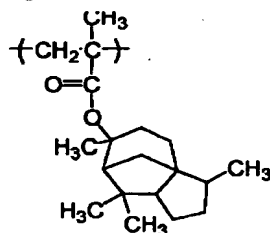
* * [化43]



(B-13)



(B-14)



(B-15)

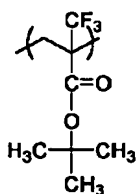
[0137]

[化44]

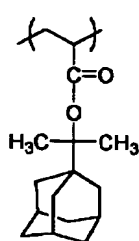
(30)

58

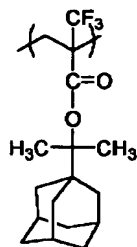
57



(B-1')



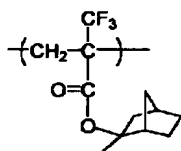
(B-8')



(B-8'')

【0138】

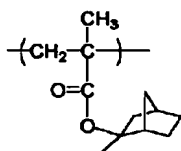
【化45】



(B-12')

【0139】

【化46】



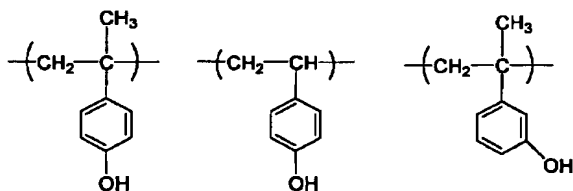
(B-12'')

【0140】更に、一般式(VIA)で表される繰り返し単位
 の具体例として先に例示した(F-29)～(F-38)及び(F-47)～(F-54)を挙げるこ
 とができる。

【0141】以下に、一般式(IIIA)で表される繰
 り返し構造単位具体例を示すが、本発明がこれに限定
 されるものではない。

【0142】

【化47】



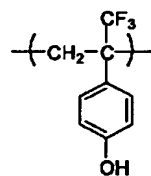
(III-1)

(III-2)

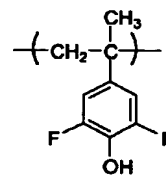
(III-3)

【0143】

【化48】



(III-4)

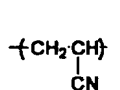


(III-5)

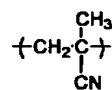
【0144】以下に、一般式(VIIA)で表される繰
 り返し構造単位具体例を示すが、本発明がこれに限定
 されるものではない。

【0145】

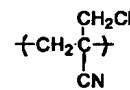
【化49】



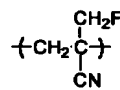
(VII-1)



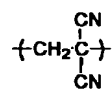
(VII-2)



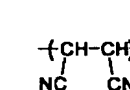
(VII-3)



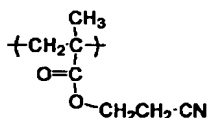
(VII-4)



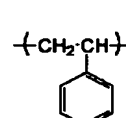
(VII-5)



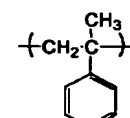
(VII-6)



(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)

【0146】上記具体例で表される繰り返し構造単位
 は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用い
 ても良い。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂
 (A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000～2
 00,000であり、更に好ましくは3,000～2
 0,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10
 であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範
 囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、
 解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁が
 スムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0147】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全

固形分を基準として、一般的に50～100重量%、好ましくは60～98重量%、更に好ましくは65～95重量%の範囲で使用される。

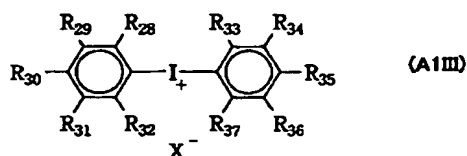
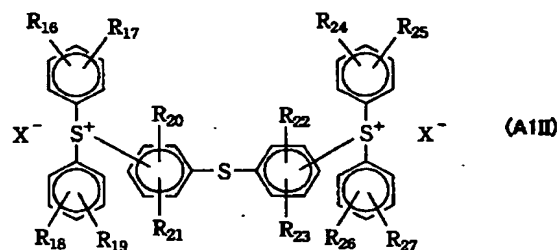
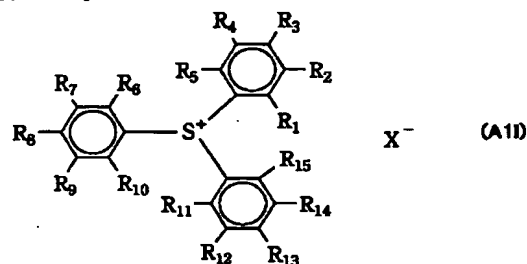
【0148】〔2〕本発明(B)の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、光酸発生剤ともいう)

本発明に於いては、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)として、(B1)活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物を少なくとも1種使用することを必須とし、好ましくは、更に(B2)活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種を併用する。

【0149】≪(B1)活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物≫活性光線又は放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物としては、下記一般式(A1I)～(A1III)で表される化合物が好ましい。また、芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等を挙げることができる。

【0150】

【化50】



【0151】式中、 $R_1 \sim R_{17}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{18}$ 基を表す。 R_{18} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{17}$ 、 $R_{18} \sim R_{17}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。 X^- は、少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等の芳香族スルホン酸のアニオンを示す。

【0152】一般式(A1I)～(A1III)において、 $R_1 \sim R_{18}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_{18}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0153】 $R_1 \sim R_{17}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子を挙げることができる。 R_{18} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、ヨ素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基

等が挙げられる。

【0154】また、 $R_1 \sim R_{1,1}$ 、 $R_{1,2} \sim R_{1,7}$ 、 $R_{2,1} \sim R_{2,7}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0155】一般式(A1I)～(A1III)において、 X^- は下記基から選択される少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸等の芳香族スルホン酸のアニオンである。少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子を含有するアルキルまたはアリールスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0156】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0157】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0158】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているも

のが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0159】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0160】上記アルキルまたはアリールスルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0161】上記アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ基、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0162】上記アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0163】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0164】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

【0165】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

63

【0166】最も好ましいX⁻としては、トリフロロメチル基で置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でも、2-または3-または4-トリフロロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビストリフロロメチルベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0167】また、上記含フッ素置換基を有する芳香族スルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、ス*

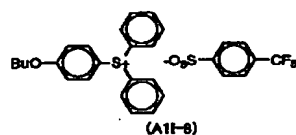
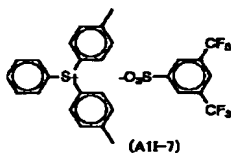
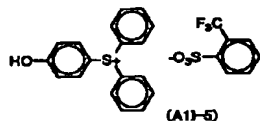
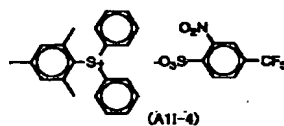
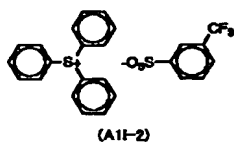
64

*ルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

【0168】一般式(A11)で表される成分(B1)の好ましい具体例を以下に示す。

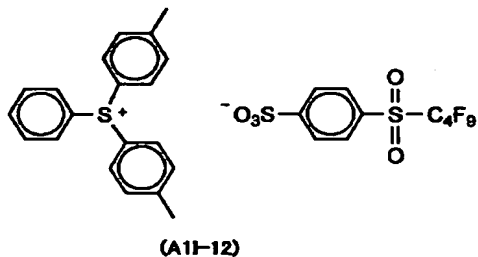
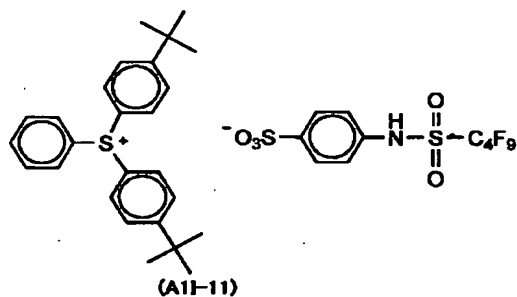
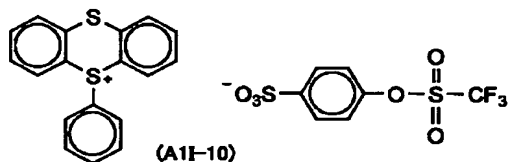
【0169】

【化51】



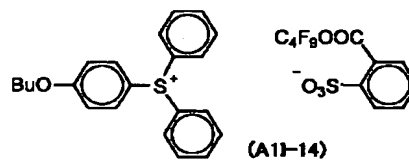
【0170】

【化52】

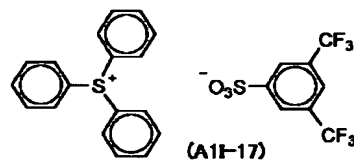


【0171】

【化53】



30

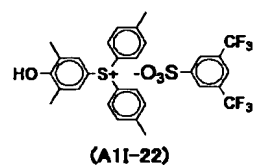
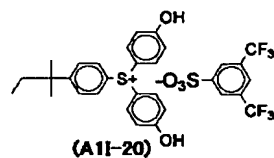
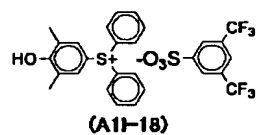


【0172】

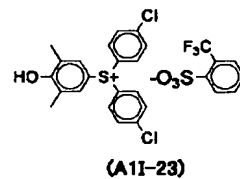
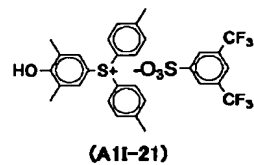
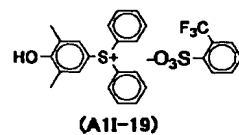
【化54】

40

65



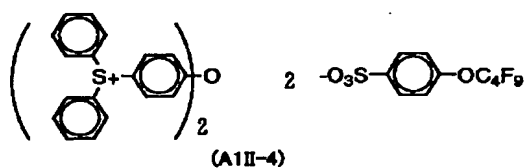
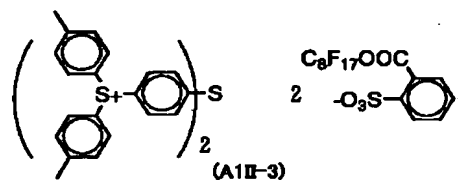
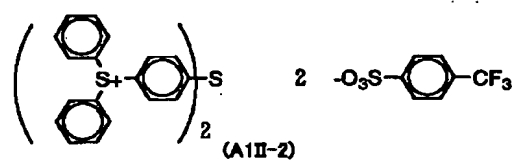
66



【0173】一般式 (A1II) で表される成分 (B1) の好ましい具体例を以下に示す。

【0174】

【化55】



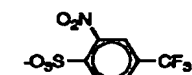
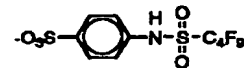
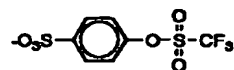
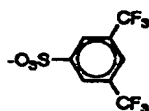
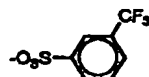
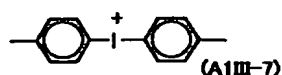
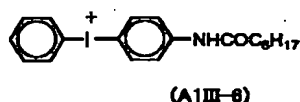
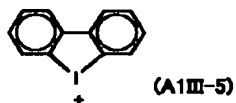
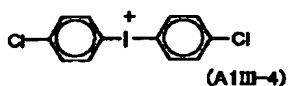
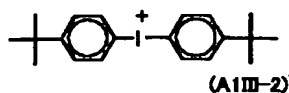
【0175】一般式 (A1III) で表される成分 (B1) の好ましい具体例を以下に示す。

【0176】

20 【化56】

30

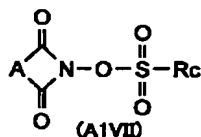
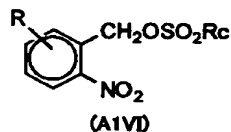
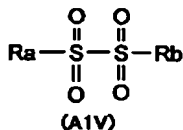
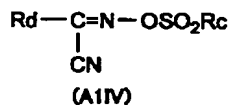
67



【0177】また、一般式(A1IV)～(A1VII)で表される化合物も本発明の成分(B1)として好ましい。

【0178】

【化57】



【0179】式中、Ra、Rbは、同一でも異なってもよく、置換していてもよい直鎖、分岐、または環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、置換していてもよいアラキル基を示す。ただしRa、Rbのうちの少なくとも一方は、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。

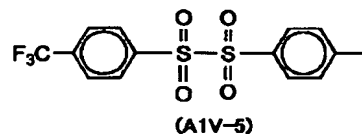
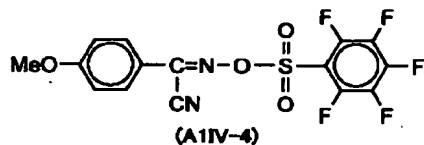
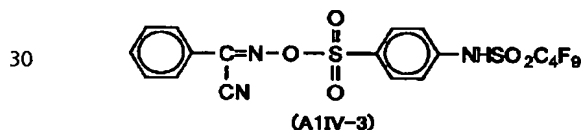
【0180】Rcは、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換されたフェニル基、ナフタレン基、またはアントラセン基を示す。Rdは、置換していてもよい直*

* 鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアリール基、置換していてもよいヘテロアリール基、置換していてもよいアラキル基を示す。Rは、水素原子、置換していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基を示す。Aは置換または無置換のアルキレン基、アリーレン基、またはアルケニレン基を表す。

【0181】一般式(A1IV)～(A1VII)で表される成分(B1)の好ましい具体例を以下に示す。

【0182】

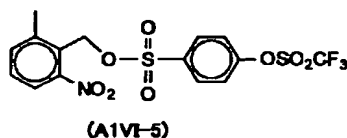
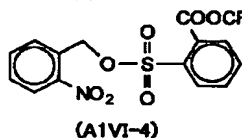
【化58】



40

【0183】

【化59】

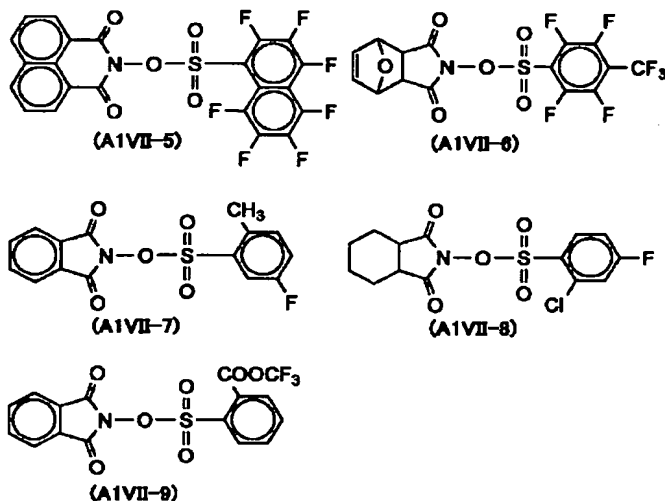


【0184】

【化60】

69

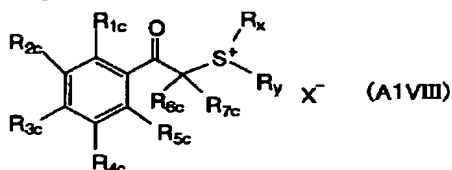
70



【0185】また、下記一般式(A1VII I)で表される化合物も本発明の成分(B1)として好ましい。

【0186】

【化61】

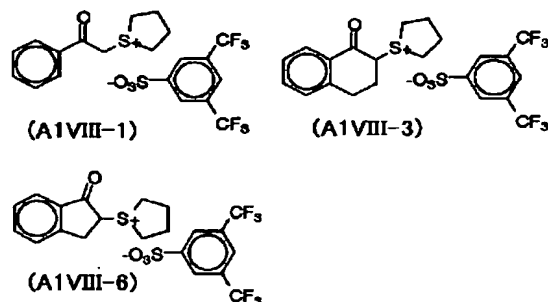


【0187】一般式(A1VII I)に於ける $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y は、それぞれ後述する一般式(A2 I)に於ける $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y と同義である。また、一般式(A1VII I)に於ける X^- は、前記一般式(A1 I)～(A1 III I)に於ける X^- と同義である。

【0188】一般式(A1VII I)で表される成分(B1)の好ましい具体例を以下に示す。

【0189】

【化62】



【0190】一般式(A1 I)～(A1V III)で表される成分(B1)は、1種あるいは2種以上を併用して用いてもよい。成分(B1)の含量は、本発明のポジ型レジスト組成物の固形分に対し、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1

～7重量%である。

【0191】一般式(A1 I)、(A1 II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。式(A1 III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用

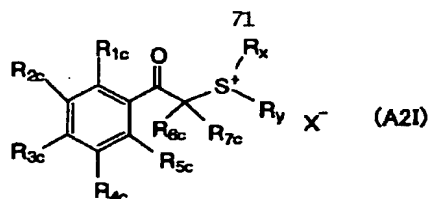
いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0192】(B2) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩構造を有する化合物、尚、フェナシルスルホニウム塩構造若しくは芳香環を有さないスルホニウム塩構造を有する化合物であって、少なくとも1つのフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物は、(B1)成分に含めることとし、(B2)成分から除くものとする。

【0193】活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物としては、例えば、以下の一般式(A2 I)で表される化合物を挙げることができる。

【0194】

【化63】



【0195】 $R_{1c} \sim R_{6c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。 R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 X^- は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニリミドのアニオンを表す。

【0196】 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルキル基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3~8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3~8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。好ましくは $R_{1c} \sim R_{6c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{6c} の炭素数の和が2~15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0197】 R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6~14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{6c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

72

【0198】式(A21)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{6c}$ のいずれか1つと R_{6c} 及び R_{7c} のいずれか1つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に R_{5c} と R_{6c} 又は R_{7c} が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （ R は水素原子、アルキル基、アシル基である）、及びこれらを2つ以上組み合わせてなる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1~5）、アリール基（好ましくは炭素数6~10、例えばフェニル基）、アシル基（例えば、炭素数2~11）などを挙げることができる。また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように5~7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 及び R_x と R_y のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式(III)の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

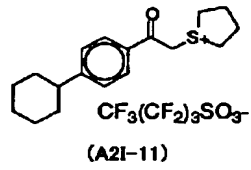
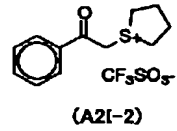
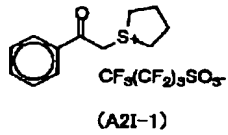
【0199】 X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基（例えば炭素数1~8）、パーフルオロアルコキシ基（例えば炭素数1~8）等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。 X^- は、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフルオロブタンスルホン酸アニオン、トリフルロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

【0200】以下に、本発明で利用できるフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

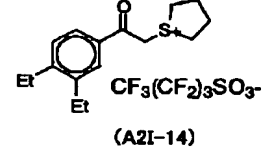
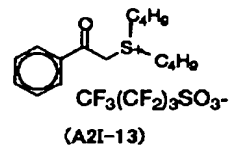
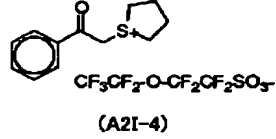
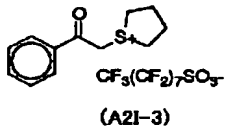
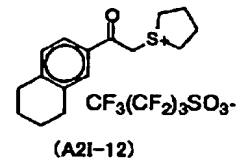
【0201】

【化64】

73

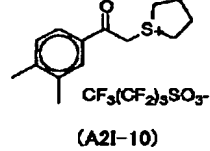
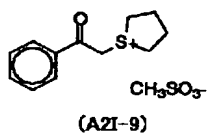
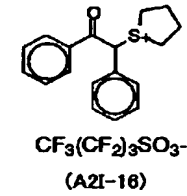
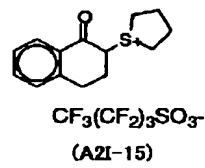
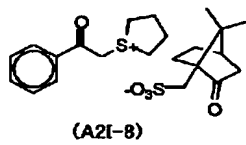
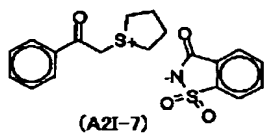


74

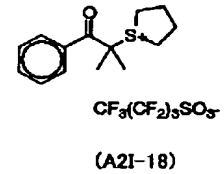
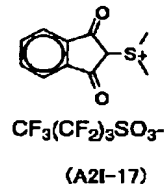


10

[0202]
[化65]

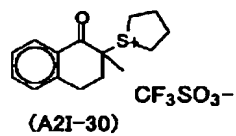
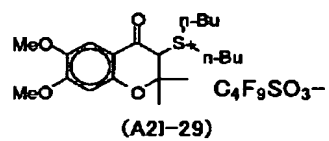
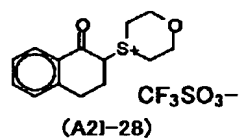
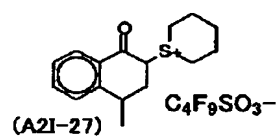
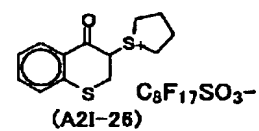
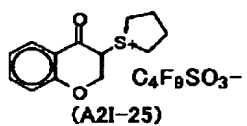
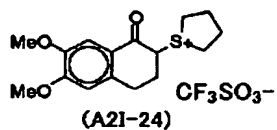
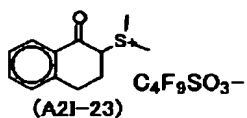
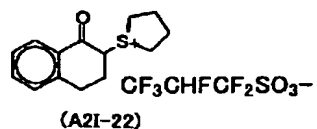
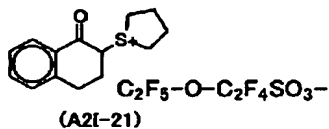
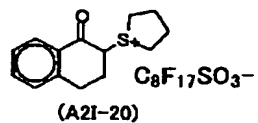
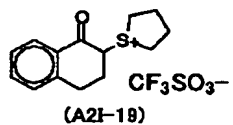


20



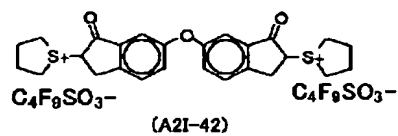
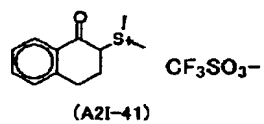
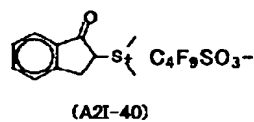
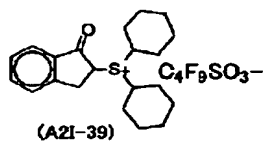
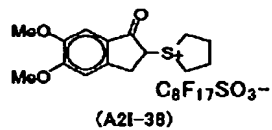
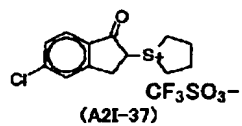
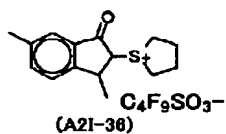
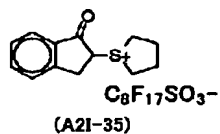
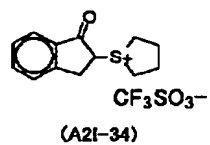
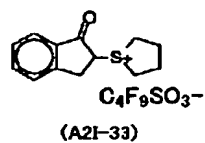
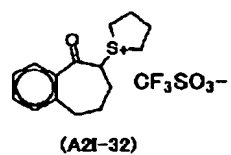
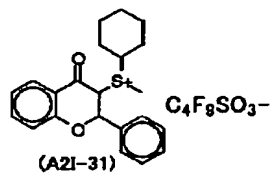
[0203]
[化66]

[0204]
[化67]



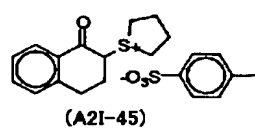
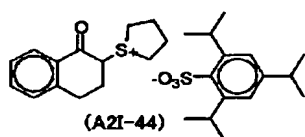
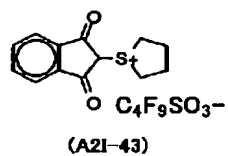
[0205]

[化68]



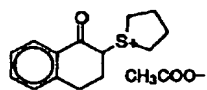
【0206】

* * 【化69】

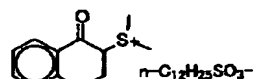


【0207】

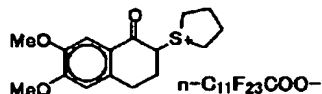
【化70】



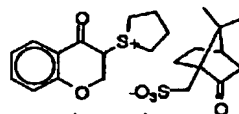
(A2I-48)



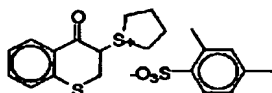
(A2I-49)



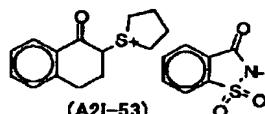
(A2I-50)



(A2I-51)



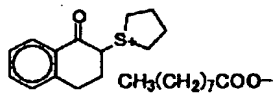
(A2I-52)



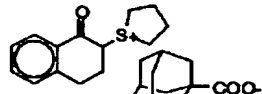
(A2I-53)

【0208】

【化71】

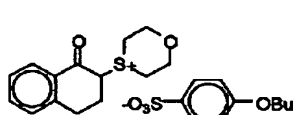


(A2I-54)

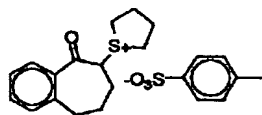


(A2I-55)

20

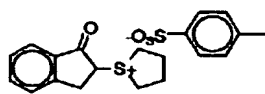


(A2I-56)

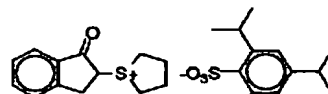


(A2I-57)

*



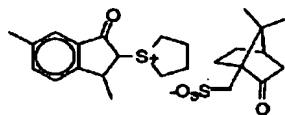
(A2I-58)



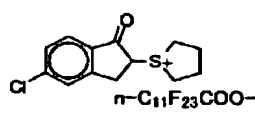
(A2I-59)

【0210】

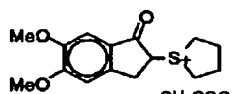
※ ※ 【化73】



(A2I-62)



(A2I-63)

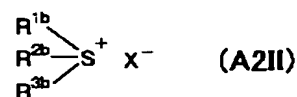


(A2I-64)

【0211】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、芳香環を有さないスルホニウム塩構造を有する化合物としては、例えば、以下の一般式(A211)で表されるアルキルスルホニウム塩化合物が好ましい。

【0212】

【化74】



【0213】 式中、 $\text{R}^{1b} \sim \text{R}^{3b}$ は、各々独立に、アルキル基を表す。アルキル基は、2位に $\text{C}=\text{O}$ を有する2

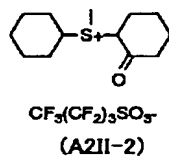
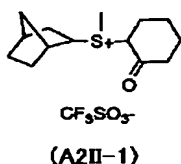
81

ーオキソアルキル基であってもよい。R^{1b}～R^{3b}は、その内の2つが互いに結合して環構造を形成してもよい。X⁻は、アニオンを表す。R^{1b}～R^{3b}としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。R^{1b}～R^{3b}としての2ーオキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。R^{1b}～R^{3b}は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。R^{1b}～R^{3b}のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R^{1b}～R^{3b}の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。光反応性の観点から、R^{1b}～R^{3b}のうちいずれか1つのアルキル鎖中に炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が存在してもよい。X⁻のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。尚、電子吸引性基としては、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。一般式(A2I)で表される化合物のR^{1b}～R^{3b}の少なくともひとつが、一般式(A2II)で表される他の化合物のR^{1b}～R^{3b}の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

【0214】以下に、本発明で利用できるアルキルスルホニウム塩構造を有する化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0215】

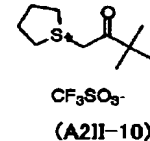
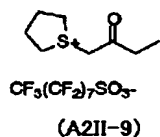
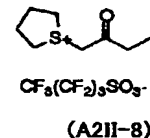
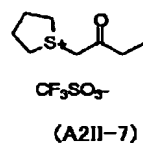
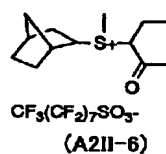
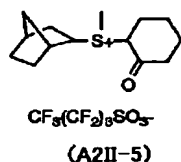
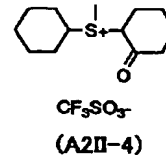
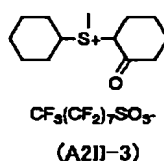
【化75】



【0216】

【化76】

82

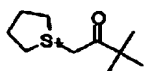


【0217】

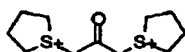
【化77】

40

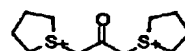
50



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-11)



2 CF₃SO₃⁻
(A2II-13)



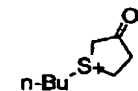
2 CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(A2II-15)



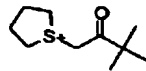
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-17)



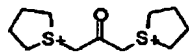
CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(A2II-19)



n-Bu-S+(C=O)CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-21)



CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(A2II-12)



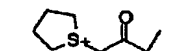
2 CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-14)



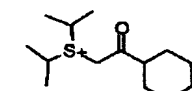
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-16)



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-18)



CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(A2II-20)

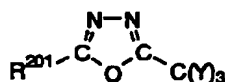


CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(A2II-22)

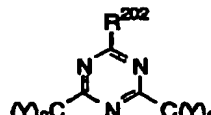
【0218】本発明に係わるポジ型感光性組成物に於いては、光酸発生剤として、(B2)成分を併用することにより、エッジラフネス、現像欠陥を改善することができる。

【0219】成分(B2)を併用する場合に、成分(B2)の含量は、本発明のポジ型レジスト組成物の固形分に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは0.3~15重量%、更に好ましくは0.5~10重量%である。

*



(PAG1)



(PAG2)

【0226】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリ

50

ール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換の

*【0220】成分(B)以外の併用しうる酸発生化合物>本発明においては、成分(B)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明の成分(B)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(B)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

【0221】成分(B)と併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0222】その他の成分(B)と併用し得る光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0223】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0224】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0225】

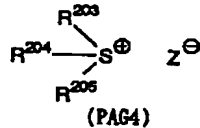
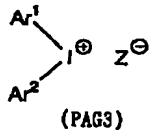
【化78】

アリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)$ 、を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0227】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0228】

【化79】



【0229】ここで式Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

*【0230】Z⁻は、対アニオンを示し、例えばB

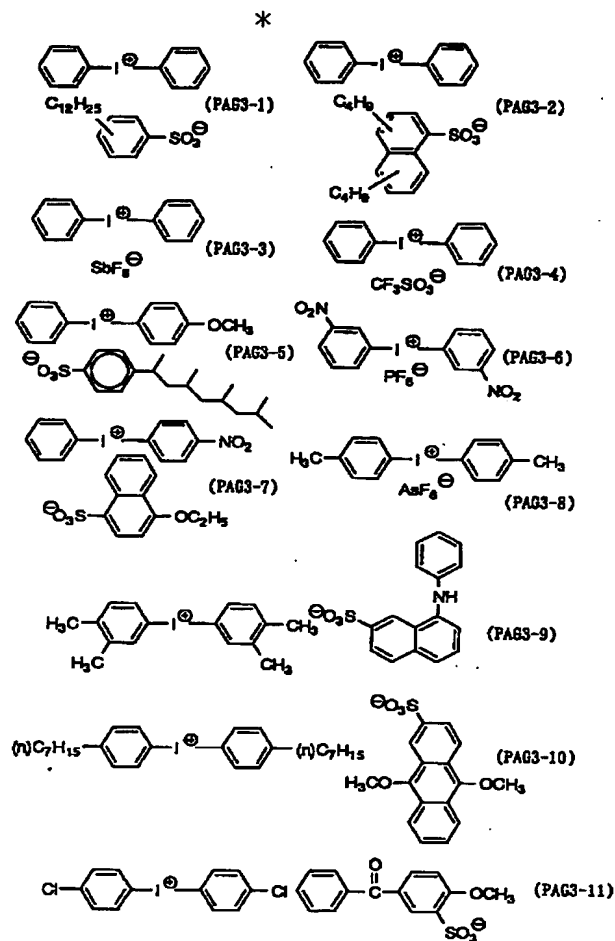
F₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0231】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0232】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0233】

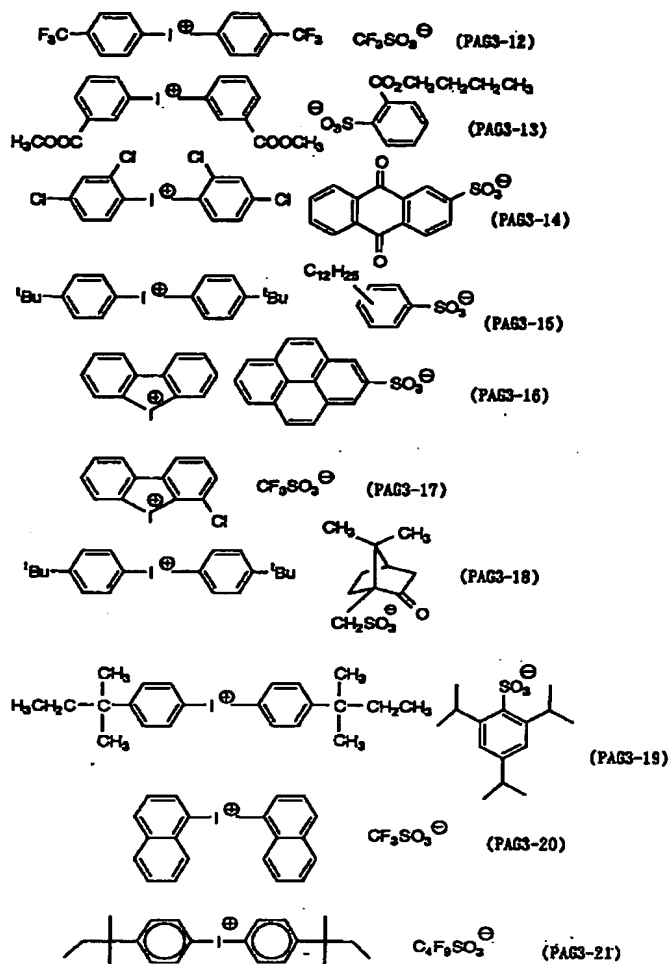
【化80】



【0234】

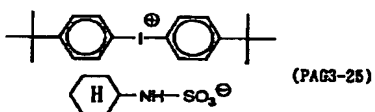
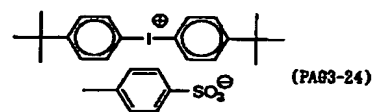
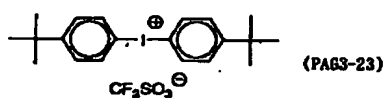
【化81】

87



【0235】

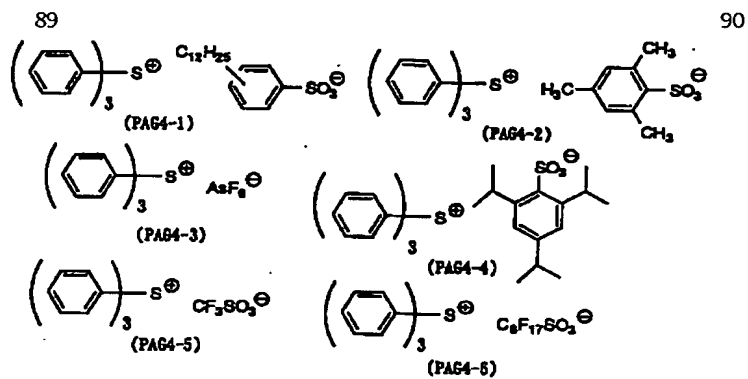
【化82】



30 【0236】

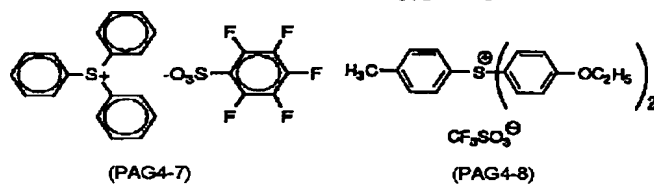
【化83】

40



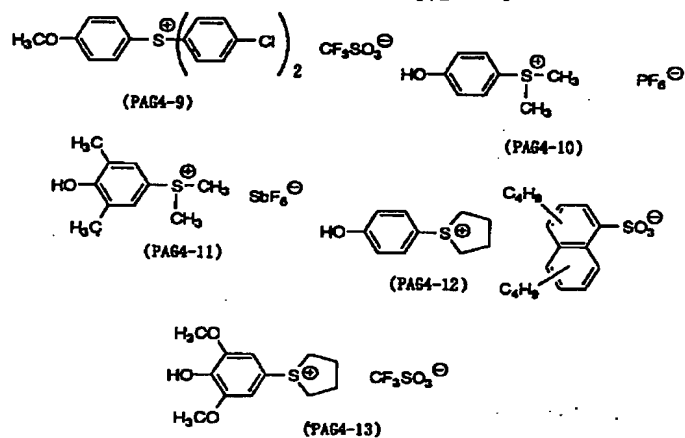
[0237]

* * [化84]



[0238]

* * [化85]

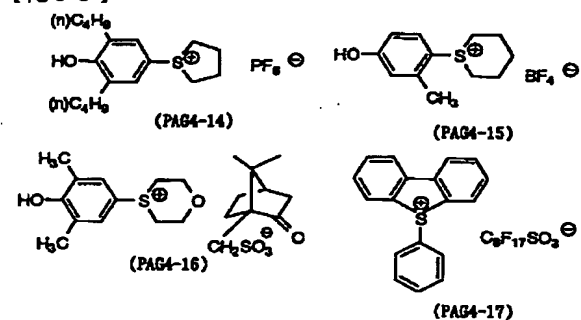


[0239]

★ [0240]

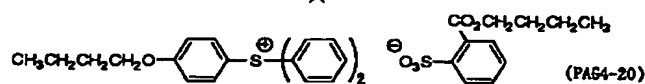
[化86]

[化87]



40

★

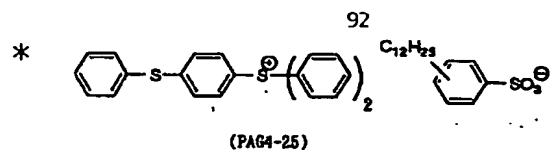
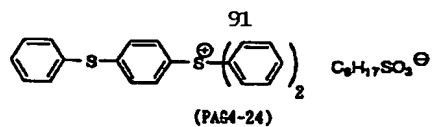


[0241]

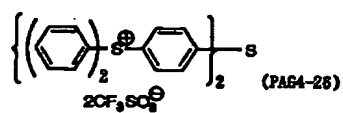
[化88]

(47)

特開 2003-345022

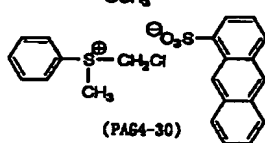
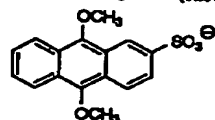
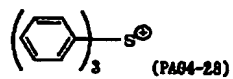
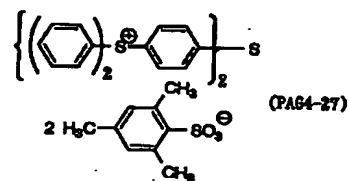


【0242】
 【化89】

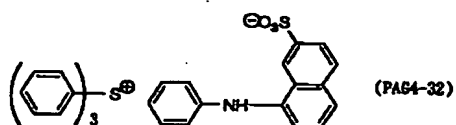


*

【0243】
 【化90】

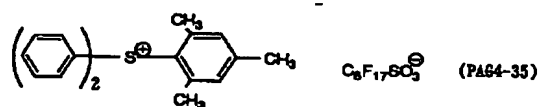


【0244】
 【化91】

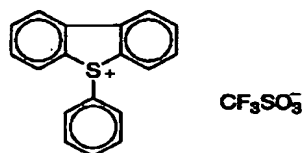


※【0245】
 【化92】

※



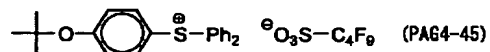
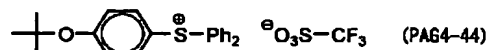
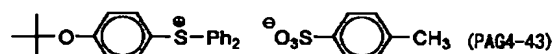
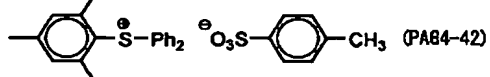
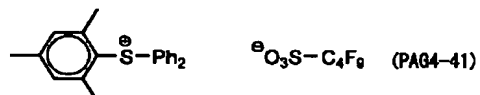
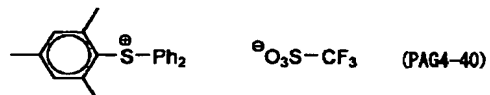
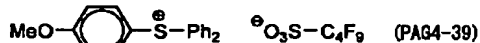
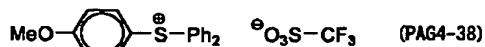
【0246】
 【化93】
 PAG4-37



40

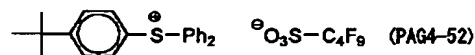
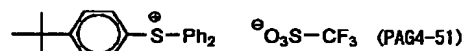
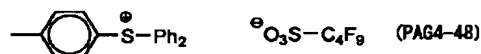
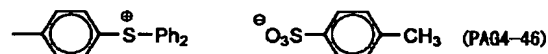
【0247】
 【化94】

93



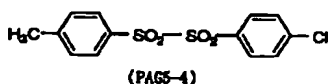
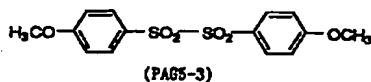
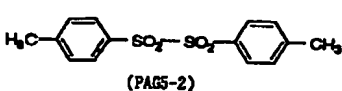
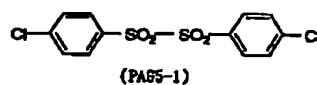
【0248】

【化95】



40

*



【0255】

【化98】

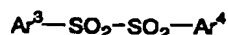
94

＊【0249】上記において、Phはフェニル基を表す。一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

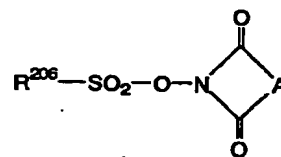
【0250】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

10 【0251】

【化96】



(PAG5)



(PAG6)

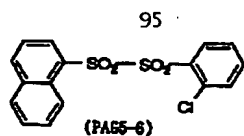
【0252】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

【0253】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

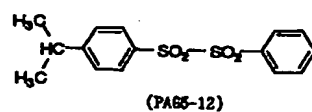
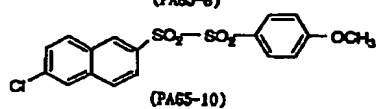
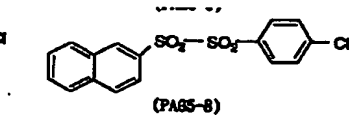
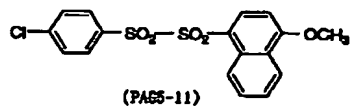
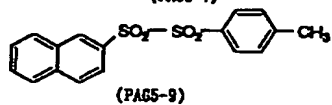
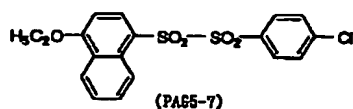
【0254】

【化97】

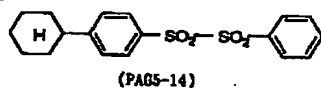


* [0256]
[化99]

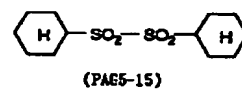
*



[0257]
[化100]

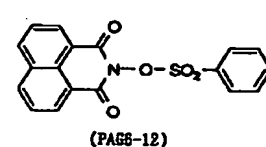
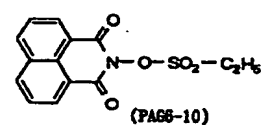
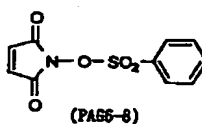
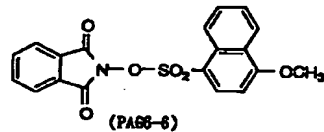
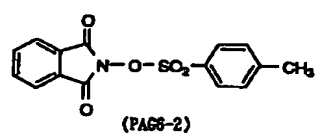
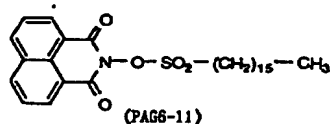
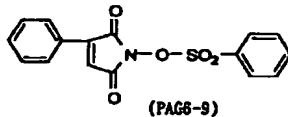
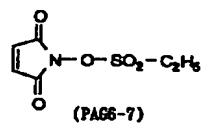
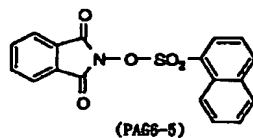
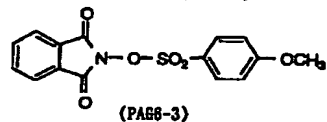
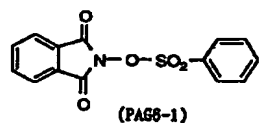


※ [化101]

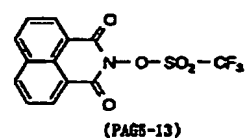


[0258]

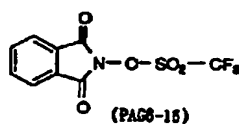
20 [0259]
※ [化102]



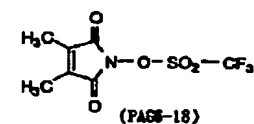
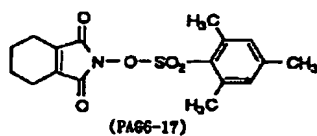
[0260]
[化103]



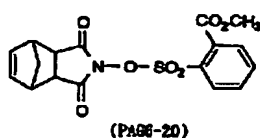
【0261】
【化104】



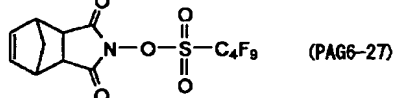
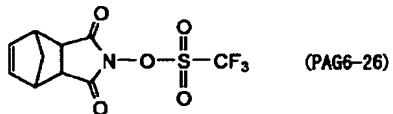
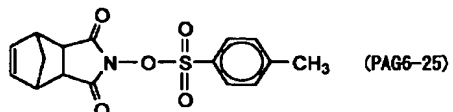
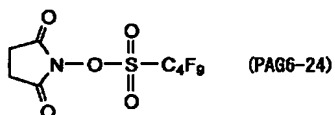
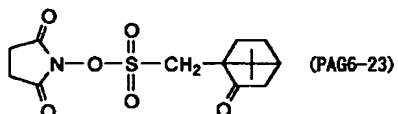
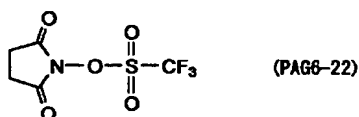
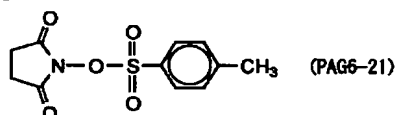
*



【0263】
【化106】

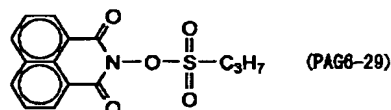
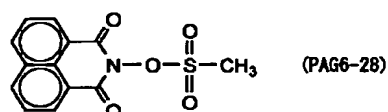


【0264】
【化107】

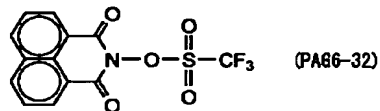
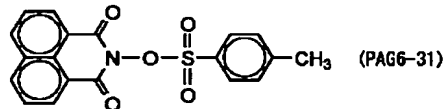
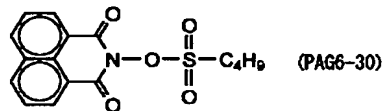


【0265】
【化108】

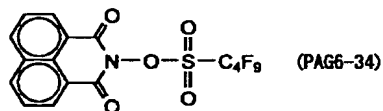
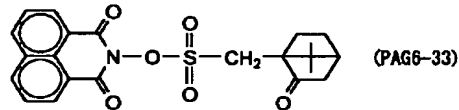
*【0262】
【化105】



20

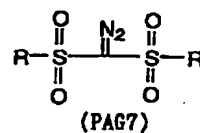


30



40 【0266】(4) 下記一般式(PAG7)で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

【0267】
【化109】

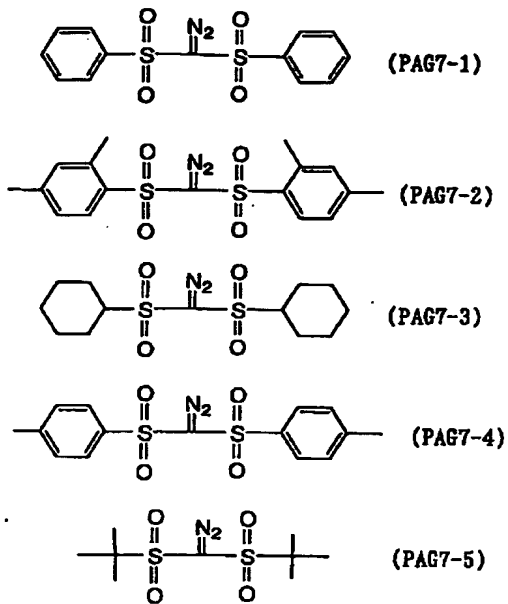


50 【0268】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら

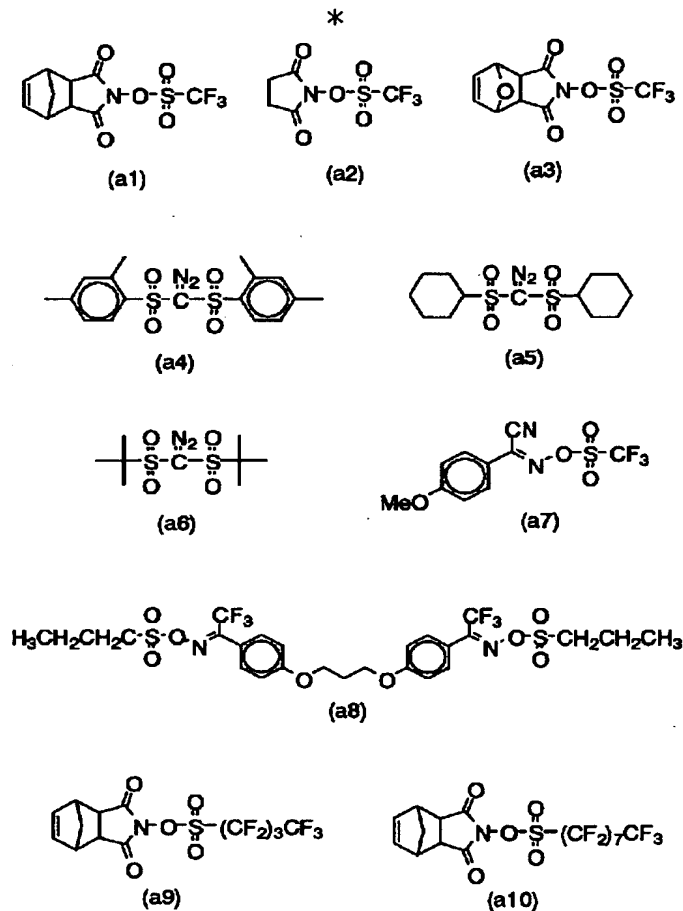
に限定されるものではない。

【0269】

【化110】

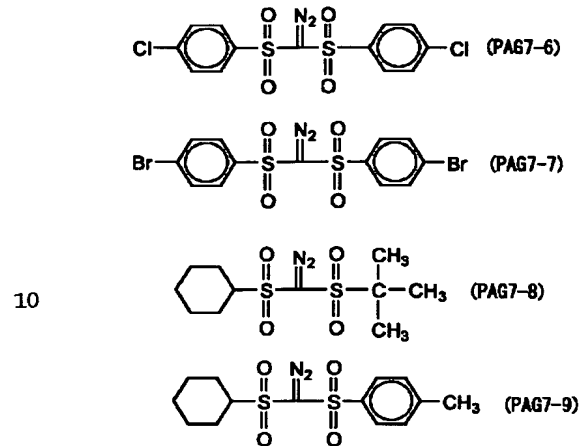


【0270】



【0273】 【3】 本発明 (C) のフッ素系及び／又は シリコン系界面活性剤

* 【化111】



【0271】 本発明において、上記の中で特に好ましい併用酸発生剤は、イミノスルホネート誘導体 (PAG 6) 及びジアゾスルホン誘導体 (PAG 7) であり、特に次のものを挙げることができる。

【0272】

【化112】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、(C)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0274】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK

P-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

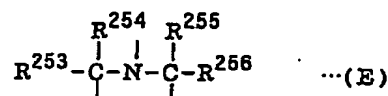
【0275】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1~10000ppm、好ましくは1~1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0276】[4]本発明(D)の酸拡散抑制剤

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-topp形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0277】

【化113】



【0278】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0279】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のビペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0280】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾ

ール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0281】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0282】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0283】[5]本発明の組成物に使用されるその他の成分

(1) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルス

ルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0284】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0285】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0286】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0287】<樹脂の合成;合成例1~14>

樹脂(2)の合成

還流管及び窒素導入管を備えた100mlの3つ口フラスコ中に、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)スチレン(セントラル硝子社製)、4-(1-メトキシエトキシ)スチレン(東ソー社製)を各々モル比50/50の割合で仕込んだ後、テトラヒドロフランを加え、モノマー濃度30重量%の反応液全30gを調整した。それを攪拌及び窒素気流下65℃まで加熱した。アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)を前記2つのモノマー合計のモル数に対して5.0モル%添加し、窒素気流下攪拌しながら8時間反応させた。得られた反応液にヘキサン200mlを添加し、生成したポリマーを溶液から沈殿させて未反応モノマーを分離精製した。C¹³NMRから求めたポリマー組成は、49/51であった。得られたポリマーをGPC(THF溶媒中、標準ポリスチレン換算)にて分析したところ、重量平均分子量10,200、分散度2.20、ポリマー中

に含まれる分子量1000以下の割合は15重量%であった。以下、同様にして表1に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

*【0288】

【表1】

*

表1. 本発明の樹脂の合成

樹脂	組成 (樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(1)	(II-1)/(A-1)=48/52	8,900
(2)	(II-2)/(A-2)=49/51	10,200
(3)	(II-1)/(A-3)=53/47	5,800
(4)	(II-1)/(B-7)=55/45	8,800
(5)	(II-1)/(B-8)=61/39	9,200
(6)	(II-1)/(B-31)=64/36	8,500
(7)	(II-1)/(B-31)/(VII-1)=40/41/19	5,800
(8)	(II-1)/(F-19)/(VII-1)=40/31/29	4,500
(9)	(II-1)/(F-23)/(VII-1)=40/17/43	7,700
(10)	(II-1)/(F-13)/(VII-1)=51/25/24	7,300
(11)	(II-1)/(F-19)/(F-23)/(VII-1)=39/15/14/32	7,600
(12)	(F-1)/(F-19)/(B-1)=51/25/24	11,900
(13)	(F-2)/(F-19)/(B-8)=51/25/24	6,200
(14)	p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン =35/65	8,300

【0289】<光酸発生剤の合成例>以下、代表的な光酸発生剤の合成例を記載する。他の光酸発生剤は、これらと同様の方法により合成することができる。

【0290】トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート (A11-2) の合成
トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液に3-トリフルオロメチルベンゼンスルホンニックアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた

油状物を減圧乾燥すると目的物が6g得られた。

【0291】[実施例1~9及び比較例1~3] 上記表1に示した(A)成分の樹脂、光酸発生剤(本発明の(B)成分及び他の酸発生剤)、(C)成分の界面活性剤10mg、(D)成分の塩基性化合物0.005gを溶剤19.6gに溶解させた試料溶液を、0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過して感光性組成物を調製した(表2)。尚、表2において、光酸発生剤の参照番号は、明細書中の上記に記載した具体例に付した番号を指す。

【0292】

【表2】

表2

実施例	酸発生剤 (1) (mg)	酸発生剤 (2) (mg)	樹脂 (g)	界面 活性剤	塩基性 化合物 (重量比)	溶媒 (重量比)
1	(A1I-7) (40)		(2) (2.0)	W-1	E-6	PGMEA
2	(A1I-11) (38)		(3) (1.9)	W-5	E-1/E-2 =5/5	PGMEA/ PGME=8/2
3	(A1I-22) (42)	(A2I-19) (10)	(4) (2.2)		E-1	PGMEA/ PGME=8/2
4	(A1II-2) (80)		(5) (2.1)	W-3	E-1/E-3 =4/6	PGMEA/ PGME=8/2
5	(A1V-5) (38)	(A2I-54) (10)	(6) (2.4)	W-1		PGMEA/ PGME=8/2
6	(A1VII-1) (31)		(7) (2.5)		E-1/E-2 =5/5	PGMEA/ PGME=8/2
7	(A1VII-3) (23)		(8) (1.8)	W-1	E-1/E-3 =4/6	PGMEA/ PGME=7/3
8	(A1I-21) (29)		(10) (2.8)		E-1	PGMEA/ PGME=8/1
9	(A1I-14) (28)		(12) (2.0)		E-7	PGMEA/ PGME=8/2
比較例 1	(PAG4-1) (30)		(1) (2.0)	W-1	E-2	PGMEA
比較例 2	(PAG4-7) (35)		(14) (3.1)		E-3	PGMEA/ PGME=8/2
比較例 3	(PAG4-1) (30)		(14) (3.1)		E-3	PGMEA/ PGME=8/2

【0293】尚、上記表中、界面活性剤の略号は、以下を意味する。尚、表2中に複数記載されている場合には、併せて重量比を示す。

W-1；メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2；メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W-3；ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-4；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

【0294】尚、上記表中、塩基性化合物の略号は、以下を意味する。尚、表2中に複数記載されている場合には、併せて重量比を示す。

E-1；1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

E-2；ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ビペリジル）セバケート

E-3；トリオクチルアミン

E-4；トリフェニルイミダゾール

E-5；アンチピリン

E-6；2，6-ジイソプロピルアニリン

E-7；トリイソプロパノール

【0295】溶剤は、以下の通りである。尚、表2中に複数記載されている場合には、併せて重量比を示す。

PGMEA；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGME；プロピレングリコールモノメチルエーテルEL；乳酸エチル

【0296】上記にて得られた組成物の透過率及び現像時間依存性について下記の通り評価した。評価結果を表3に示す。

【0297】（1）透過率測定

各試料溶液を0.1μmのテフロンフィルターで濾過した後、スピンコーターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、120℃にて90秒間、加熱乾燥して、約0.1μm膜厚のレジスト膜を得た。続いて、島津製作所社製スペクトルメーターSGV-157にて塗膜の吸収を測定し、157nmにおける透過率を算出した。

【0298】（2）現像時間依存性

各試料溶液をスピンコータを利用して反射防止膜（DUV42-6；Brewer Science, Inc. 製）を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃60秒間加熱乾燥を行い、約0.1μm膜厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、Canon社製KrFエキシマステッパー（FPA 3000EX5；NA0.60）を用い画像形成を行い、110℃90秒にて後加熱した後、0.262Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で23℃にて15秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥させることによって200nmのラインアンドスベ

ースパターンを形成させた。次に、上記の処理を再度繰り返して行ったが、現像時間のみを90秒間に変更した。測長SEM（日立製作所社製S-8840）を用い、現像時間を15秒としたときの200nmのライン/スペースマスクパターンの寸法を再現する露光量を確認し、現像時間を90秒としたときの当該露光量における20*

*0nmのパターン寸法を測長したときに得られた数値（nm）の200nmからの寸法差を現像時間依存性の指標とした。
【0299】
【表3】

表3

実施例	157nmにおける透過率(%)	現像時間依存性(nm)
1	40	5.1
2	42	4.2
3	41	3.8
4	40	4.1
5	41	4.2
6	61	4.8
7	62	3.7
8	58	3.4
9	57	3.9
比較例1	39	10.2
比較例2	20	6.1
比較例3	18	9.9

【0300】表3の結果より、本発明の組成物は、透過率が高く、現像時間依存性の小さいことが判る。

【0301】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物により、※

20※160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光（157nm）の短波長においても十分な透過性を示し、現像時間依存性が小さいポジ型感光性組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE07 BE10
BG00 CB08 CB10 CB14 CB16
CB41 FA17
4J100 AB07P AC26P AC27P AR11P
BA02P BA03P BB18P CA04
CA05 JA38